

THÈSES

présentées à

L'UNIVERSITÉ DE NANCY I

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Denis BILLAUD

**PREMIÈRE THÈSE : CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SYSTÈMES BINAIRES
ET TERNAIRES FORMÉS PAR LE GRAPHITE ET LES MÉTAUX
ALCALINS**

**DEUXIÈME THÈSE : PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES MÉTAUX ALCALINS,
DE LEURS ALLIAGES ET DE LEURS OXYDES**

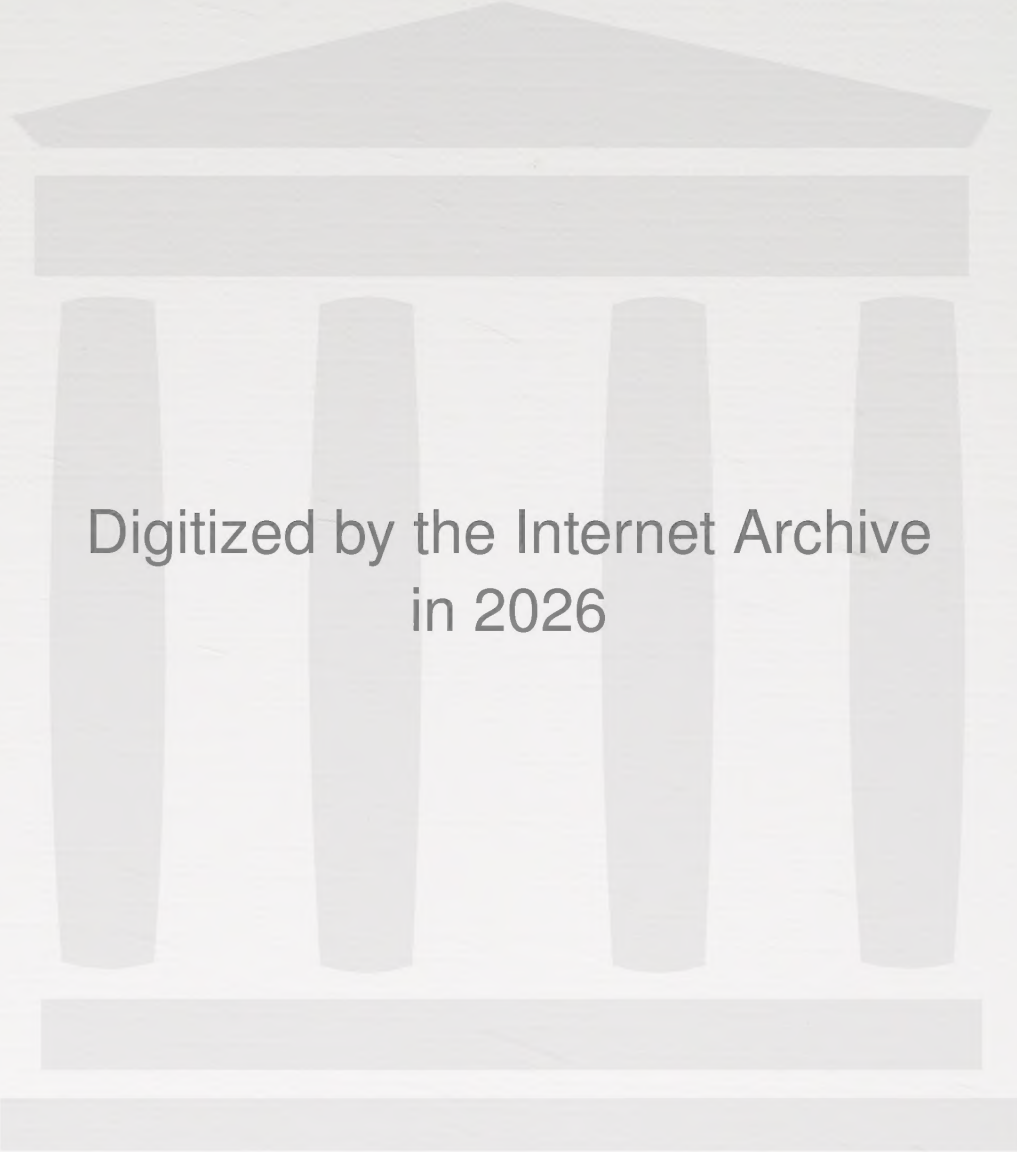
Soutenues publiquement le 26 Novembre 1973 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

Président : M. J. AUBRY

Examineurs : MM. X. DUVAL
F. LEUTWEIN
A. HÉROLD

Invité : M. D. BALESDENT



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551908_0025

THÈSES

Collection :

SCIENCE POLITIQUE ET ÉCONOMIQUE

par J. L. LAFONT

ÉDITIONS J. LAFONT

par

J. L. LAFONT

ÉDITIONS J. LAFONT

11, Rue Sainte-Anne, 11 - NANCY

Tél. 52.60.09

Éditions J. L. LAFONT

11, Rue Sainte-Anne, 11 - NANCY

UDART & CLÉMENT
RELIEURS

11, Rue Sainte-Anne, 11
Tél. 52.60.09 - NANCY

THÈSES

présentées à

L'UNIVERSITÉ DE NANCY I

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Denis BILLAUD

PREMIÈRE THÈSE : **CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SYSTÈMES BINAIRES
ET TERNAIRES FORMÉS PAR LE GRAPHITE ET LES MÉTAUX
ALCALINS**

DEUXIÈME THÈSE : **PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES MÉTAUX ALCALINS,
DE LEURS ALLIAGES ET DE LEURS OXYDES**

Soutenues publiquement le 26 Novembre 1973 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

Président : M. J. AUBRY

Examineurs : MM. X. DUVAL

F. LEUTWEIN

A. HÉROLD

Invité : M. D. BALESDENT



A mon Maître, Monsieur le Professeur Albert HEROLD

Hommage respectueux et reconnaissant

A mes Parents

A mes Amis

AVANT - PROPOS

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de CHIMIE MINERALE APPLIQUEE, sous la Direction de Monsieur le Professeur A. HEROLD. Que mon Maître trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'aide constante et efficace qu'il m'a apportée au cours de mes recherches.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Doyen J. AUBRY de me faire l'honneur de présider mon jury.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur X. DUVAL d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je suis heureux de remercier Monsieur le Professeur F. LEUTWEIN, Directeur de Recherches au C.R.P.G., de faire partie de mon jury. Ses conseils avisés et son expérience dans le domaine des analyses isotopiques m'ont été très profitables.

Je remercie Monsieur le Professeur D. BALESDENT, de l'I.N.P.N., de participer à mon jury. Les discussions que nous avons eues au sujet de la partie thermodynamique de ce travail ont toujours été très enrichissantes.

Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur GOVINDARAJU, Chef du Service de Spectroscopie au C.R.P.G. pour sa collaboration dans le domaine de l'analyse par absorption atomique.

Je ne saurais oublier ici les membres du laboratoire.

Je remercie enfin Madame ROCHER qui a donné sa forme définitive à ce mémoire et le service de reproduction de l'Université de NANCY I qui en a assuré l'impression.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

PREMIERE PARTIE : DISCUSSION SUR LA FORMULE DU COMPOSE BINAIRE GRAPHITE - POTASSIUM LE PLUS RICHE EN METAL

I - Travaux antérieurs	2
II - Méthode de centrifugation	3
III - Dilatométrie	4

DEUXIEME PARTIE : ACTION D'ALLIAGES BINAIRES DE METAUX ALCALINS LOURDS SUR LE GRAPHITE

I - Formules des composés ternaires - Relation entre les compositions des alliages libres et insérés	6
II - Aspects cinétiques de la formation des ternaires	14
A) Résultats expérimentaux	14
B) Discussion	18
III - Aspect thermodynamique	21
A) Variables indépendantes	21
B) Données thermodynamiques et discussion	21
IV - Aspect structural	24
A) Rappel sur la structure des composés MC_8	24
B) Structure des composés ternaires $M_x M'_{1-x} C_8$	26
1. Existence de solutions solides à toutes les concentrations	27
2. Variation de la distance interplanare avec la composition	27
3. Etude du produit formé par action du césium sur le composé KC_{24}	36

TROISIEME PARTIE : ACTION DE DEUX ISOTOPES ^{85}Rb ET ^{87}Rb SUR LE GRAPHITE

QUATRIEME PARTIE : ACTION D'ALLIAGES SODIUM - POTASSIUM ET SODIUM - CESIUM SUR LE GRAPHITE	44
I - Travaux antérieurs	44
II - Action directe d'alliages liquides sur le graphite suivie de la centrifugation des métaux en excès	45
III - Action directe d'alliages liquides sur le graphite suivie d'une distillation de l'alliage en excès	46
IV - Action d'alliages sodium - potassium et sodium - césium sur le graphite par l'intermédiaire de la vapeur	46
1. Réactions dans un "tube à deux boules" en verre "Pyrex"	46
2. Réaction dans l'appareil métallique	48
V - Aspect cristallographique	49
1. Composés $M_x Na_{1-x} C_8$	49
2. Composés $M_x Na_{1-x} C_n$ ($n > 8$)	54
CINQUIEME PARTIE : DISCUSSION SUR LA NATURE DES LIAISONS DANS LES COMPOSES D'INSERTION	56
I - Dilatation thermique des composés MC_8	56
II - Susceptibilités magnétiques des composés MC_8	57
CONCLUSION GENERALE	61
ANNEXE I - PREPARATION DES COMPOSES D'INSERTION	64
ANNEXE II - TECHNIQUES ANALYTIQUES	73
ANNEXE III - TECHNIQUES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES	80
ANNEXE IV - RELATIONS ENTRE LES COMPOSITIONS DES ALLIAGES LIBRES ET INSERES ET LES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DE FORMATION DES PHA- SES MC_8	84
BIBLIOGRAPHIE	

INTRODUCTION

Le présent travail fait partie d'un ensemble de recherches effectuées au Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée de NANCY sur les composés lamellaires du graphite.

L'étude des systèmes ternaires formés par le graphite et deux métaux alcalins, qui en constitue l'essentiel, est la suite logique des recherches antérieures sur les composés binaires. Mais en même temps, elle a exigé des recherches complémentaires sur ces produits principalement en ce qui concerne la réaction des métaux alcalins fondus avec le graphite. Et, en contrepartie, nos recherches sur les ternaires ont apporté des vues inédites sur les binaires.

La partie la plus longue et la plus homogène du travail porte sur les composés formés par le graphite avec les trois couples de métaux alcalins lourds. S'y rattachent les recherches sur l'effet isotopique dans le système graphite $^{85}\text{Rb} - ^{87}\text{Rb}$ qui peut aussi être considéré comme un système ternaire.

Les composés constitués par le graphite, un alcalin lourd et le sodium diffèrent assez profondément des précédents, du fait que le graphite pur ne réagit pas avec le sodium pur. Ils ont fait l'objet d'une étude plus sommaire, qui ouvre la voie à celle des ternaires comprenant le graphite, un alcalin lourd et un autre métal.

PREMIERE PARTIE

DISCUSSION SUR LA FORMULE DU COMPOSE BINAIRE

GRAPHITE - POTASSIUM LE PLUS RICHE EN METAL

I - TRAVAUX ANTERIEURS

Les composés du graphite avec les métaux alcalins lourds sont généralement préparés en faisant agir sur le graphite, le métal liquide dont l'excès est ensuite redistillé sous pression réduite.

Les études tensiométriques de HEROLD (1, 2, 3), CARTON (4, 5) et ARONSON et SALZANO (6, 7) ont permis de préciser les domaines d'existence des diverses phases pures : phases mordorées, de formule MC_8 , du premier stade, phases bleues ou noires de formules MC_{12n} (de stade $n = 2 \ 3 \dots$) ; au-dessus d'une température critique, phase pourpre non stoechiométrique, du premier stade, de composition intermédiaire entre MC_8 et MC_{24} .

Mais le mémoire de FREDENHAGEN et CADENBACH (8) annonçant l'existence des composés graphite - alcalins fait état d'un composé KC_4 qui se formerait soit à température élevée (*vers 936°K sous 100 torrs*), soit par action du métal fondu en excès. Les études tensiométriques citées plus haut permettent d'écarter complètement la formation d'un composé plus riche en métal que KC_8 à température élevée.

Par contre, la formation de KC_4 par action du métal fondu paraissait confirmée par un travail ultérieur de QUARTERMAN et PRIMAK (9). Des expériences ont alors été effectuées au laboratoire de façon

à vérifier l'existence d'un tel composé ; en particulier CARTON (10) traite un composé KC_8 pulvérulent par un excès de potassium liquide. Après refroidissement à l'ambiante, le mélange obtenu est étudié par la méthode de DEBYE et SCHERRER : les clichés ne comportent que les raies de KC_8 et celles du potassium libre. A. METROT (10), à l'aide d'un calorimètre Calvet utilisé en analyseur enthalpique obtient des pics de fusion et de solidification dont les surfaces sont directement proportionnelles aux quantités de métal libre : le rapport C/K mesuré est voisin de 7.

Nous avons complété cette étude par l'utilisation de deux autres méthodes : l'analyse chimique après centrifugation et la dilatométrie (11).

II - METHODE DE CENTRIFUGATION

Elle permet de séparer le métal alcalin en excès de son produit de réaction avec le graphite. Les techniques expérimentales sont décrites en annexe.

L'analyse chimique du composé (*acidimétrie*) et la pesée donnent les résultats suivants :

$Cs/C = 6,88$	à	5500 t/mn
$Cs/C = 7,80$	à	9000 t/mn
$Rb/C = 6,92$	à	7000 t/mn
$Rb/C = 7,80$	à	9000 t/mn
$K/C = 6,61$	à	7000 t/mn
$K/C = 7,75$	à	9000 t/mn

Les produits obtenus sont légèrement plus riches en métal que les composés MC_8 : le faible excès de métal est probablement dû à une adsorption sur le composé d'autant plus faible que la vitesse de rotation est plus grande.

III - DILATOMETRIE

Compte tenu des dimensions des atomes de potassium qui forment dans KC_8 des couches de type "octal" à structure hexagonale compacte, le composé KC_4 devrait comporter une double couche d'atomes dans chaque intervalle entre feuillets carbonés. L'insertion du métal entraînerait donc une dilatation beaucoup plus importante que lors de la formation de KC_8 où elle atteint 58 %.

Nous avons donc cherché à mesurer la dilatation selon l'axe $\vec{c}$ d'un bloc de pyrographite lorsque l'on fait agir sur lui un excès de potassium liquide. L'appareil utilisé est représenté sur la figure 1. L'échantillon de pyrographite est maintenu entre un support fixe en verre et une tige creuse, mobile, contenant de la grenaille de plomb, de manière à éviter la dislocation de l'échantillon. On vise, à l'aide d'un cathétomètre, un repère gravé sur la tige creuse, ce qui permet de suivre la dilatation du pyrographite en fonction de la température.

Les dilatations relatives mesurées lors de l'immersion de l'échantillon dans le potassium liquide n'ont pas dépassé 58 % (on a trouvé 55 % et 57 % au cours de deux essais).

On peut donc conclure que l'ensemble de nos expériences ne confirme pas l'existence d'une phase KC_4 définie en équilibre avec le potassium fondu : KC_8 est bien le composé le plus riche en métal.

Remarque

Les travaux de ARONSON et SALZANO déjà cités, sur les systèmes graphite - rubidium et graphite - césium et ceux de A. WINANDY (12) sur ce dernier système ne confirment pas l'existence, à température élevée, d'un composé plus riche en métal que MC_8 ($M = Rb, Cs$).

Nos essais par centrifugation n'indiquent pas non plus l'existence d'une phase plus riche que MC_8 obtenue en faisant agir

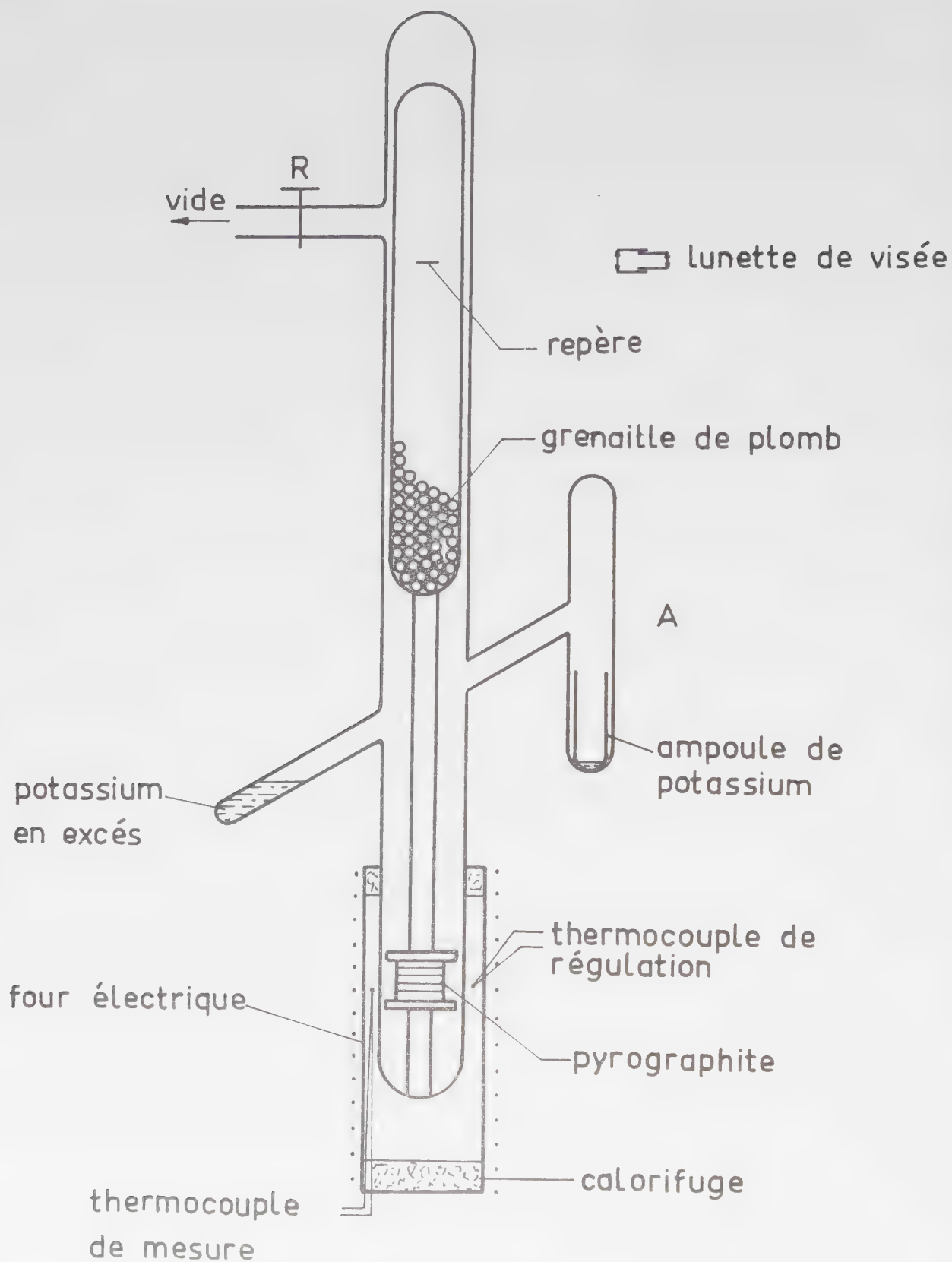


Figure 1 - MESURE DE LA DILATATION D'UN ECHANTILLON DE PYROGRAPHITE

le métal fondu sur le graphite.

Il semble donc que, quel que soit le métal alcalin, le composé d'insertion le plus riche en métal est MC_8 .

DEUXIEME PARTIE

ACTION D'ALLIAGES BINAIRES DE METAUX ALCALINS

LOURDS SUR LE GRAPHITE

I - FORMULES DES COMPOSES TERNAIRES - RELATION ENTRE LES COMPOSITIONS

DES ALLIAGES LIBRES ET INSERES

Des alliages binaires en excès de différentes compositions sont mis en contact avec du graphite soit directement, soit par l'intermédiaire de la vapeur, dans des "tubes à deux boules" fixes ou tournants (voir annexe I).

Le composé formé et l'excès d'alliage sont analysés par acidimétrie, argentimétrie et surtout par spectrophotométrie d'absorption atomique (voir annexe II).

Les résultats suivants donnent les compositions de l'alliage en excès et du composé et la valeur du coefficient K égal à

$$\left(\frac{M}{M'}\right)_{\text{composé}} \cdot \left(\frac{M'}{M}\right)_{\text{inséré}} :$$

Système graphite - Rubidium - Césium (Fig. 2)

$T_G = 229^\circ\text{C}$ Alliage	$T_M = 211^\circ\text{C}$ Composé	(13)
Rb _{0,95} Cs _{0,05}	Rb _{0,142} Cs _{0,858} C _{8,06}	118,34
Rb _{0,98} Cs _{0,02}	Rb _{0,255} Cs _{0,745} C _{7,82}	133,35

$\text{Rb}_{0,80}\text{Cs}_{0,20}$	$\text{Rb}_{0,03}\text{Cs}_{0,97}\text{C}_{7,72}$	135,50
$\text{Rb}_{0,715}\text{Cs}_{0,285}$	$\text{Rb}_{0,019}\text{Cs}_{0,980}\text{C}_{8,16}$	128,36
$\text{Rb}_{0,838}\text{Cs}_{0,162}$	$\text{Rb}_{0,038}\text{Cs}_{0,962}\text{C}_{8,2}$	128,70
$\text{Rb}_{0,21}\text{Cs}_{0,79}$	$\text{Rb}_{0,002}\text{Cs}_{0,998}\text{C}_{8,3}$	135,13
$\text{Rb}_{0,297}\text{Cs}_{0,703}$	$\text{Rb}_{0,003}\text{Cs}_{0,997}\text{C}_{7,97}$	136,98
$\text{Rb}_{0,25}\text{Cs}_{0,75}$	$\text{Rb}_{0,0025}\text{Cs}_{0,9975}\text{C}_{7,88}$	132,45

$$T_G = 165^\circ\text{C}$$

$$T_M = 154^\circ\text{C}$$

$\text{Rb}_{0,974}\text{Cs}_{0,026}$	$\text{Rb}_{0,091}\text{Cs}_{0,909}\text{C}_{8,10}$	374,4
$\text{Rb}_{0,98}\text{Cs}_{0,02}$	$\text{Rb}_{0,119}\text{Cs}_{0,881}\text{C}_{7,96}$	369,7
$\text{Rb}_{0,985}\text{Cs}_{0,015}$	$\text{Rb}_{0,155}\text{Cs}_{0,845}\text{C}_{8,04}$	371,3

$$T_G = 288^\circ\text{C}$$

$$T_M = 269^\circ\text{C}$$

$\text{Rb}_{0,98}\text{Cs}_{0,02}$	$\text{Rb}_{0,386}\text{Cs}_{0,614}\text{C}_{7,99}$	78,10
------------------------------------	---	-------

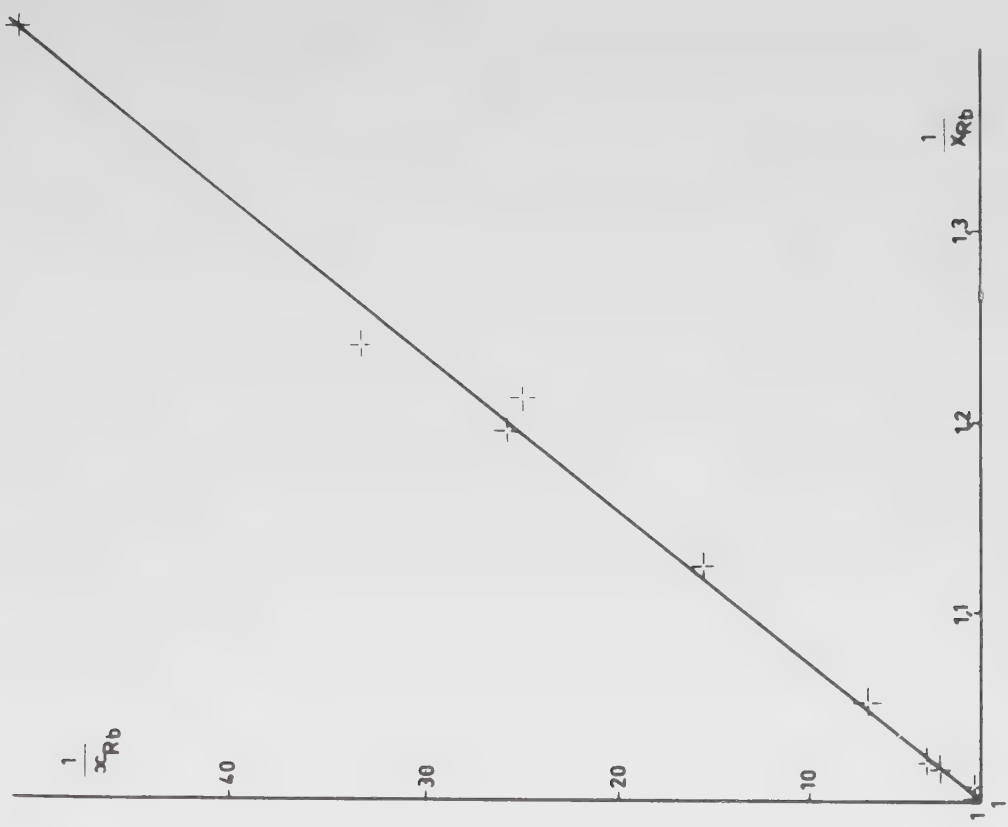


Figure 2 - Système graphite - rubidium - césium - Relation entre les compositions des alliages libres et insérés

Système graphite - potassium - rubidium (14) (Fig. 3)

$T_G = 200^\circ\text{C}$

$T_M = 180^\circ\text{C}$ (Fig. 3a)

Alliage	Composé	K
$K_{0,157}Rb_{0,843}$	$K_{0,0134}Rb_{0,9866}C_{7,95}$	13,72
$K_{0,19}Rb_{0,81}$	$K_{0,0175}Rb_{0,9825}C_{7,92}$	13,17
$K_{0,495}Rb_{0,505}$	$K_{0,068}Rb_{0,932}C_{7,81}$	13,40
$K_{0,127}Rb_{0,873}$	$K_{0,0105}Rb_{0,9885}C_{7,93}$	13,78

$T_G = 250^\circ\text{C}$

$T_M = 250^\circ\text{C}$ (Fig. 3b)

$K_{0,06}Rb_{0,04}$	$K_{0,009}Rb_{0,991}C_{8,09}$	7,79
$K_{0,628}Rb_{0,372}$	$K_{0,162}Rb_{0,838}C_{7,89}$	7,57
$K_{0,357}Rb_{0,643}$	$K_{0,059}Rb_{0,941}C_{8,22}$	8,77

$T_G = 290^\circ\text{C}$

$T_M = 290^\circ\text{C}$ (Fig. 3c)

$K_{0,51}Rb_{0,49}$	$K_{0,140}Rb_{0,860}C_{7,86}$	6,56
$K_{0,165}Rb_{0,835}$	$K_{0,03}Rb_{0,97}C_{8,01}$	6,28
$K_{0,855}Rb_{0,145}$	$K_{0,488}Rb_{0,512}C_{7,92}$	6,43
$K_{0,23}Rb_{0,77}$	$K_{0,042}Rb_{0,958}C_{8,01}$	6,37
$K_{0,572}Rb_{0,428}$	$K_{0,175}Rb_{0,825}C_{7,87}$	6,35

$T_G = 500^\circ\text{C}$

$T_M = 350^\circ\text{C}$

$K_{0,45}Rb_{0,54}$	$K_{0,29}Rb_{0,71}C_{8,5}$	2,02
$K_{0,19}Rb_{0,41}$	$K_{0,18}Rb_{0,82}C_{8,7}$	2,08

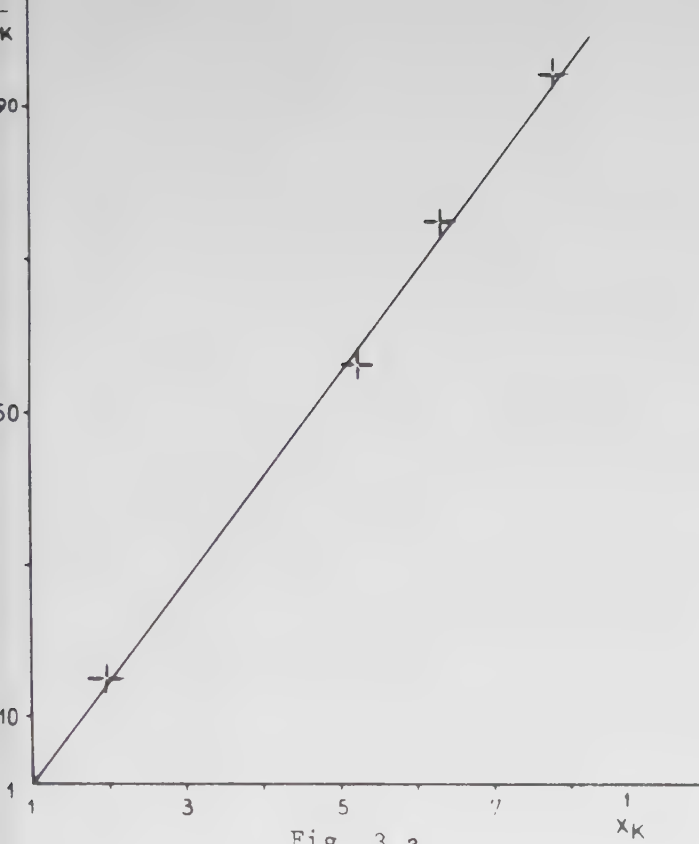


Fig. 3 a

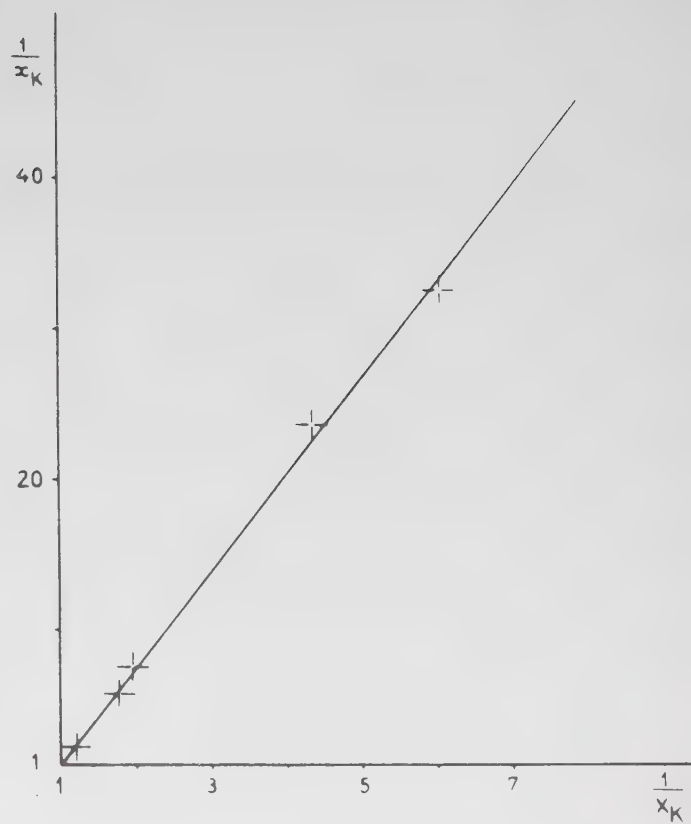


Fig. 3 c

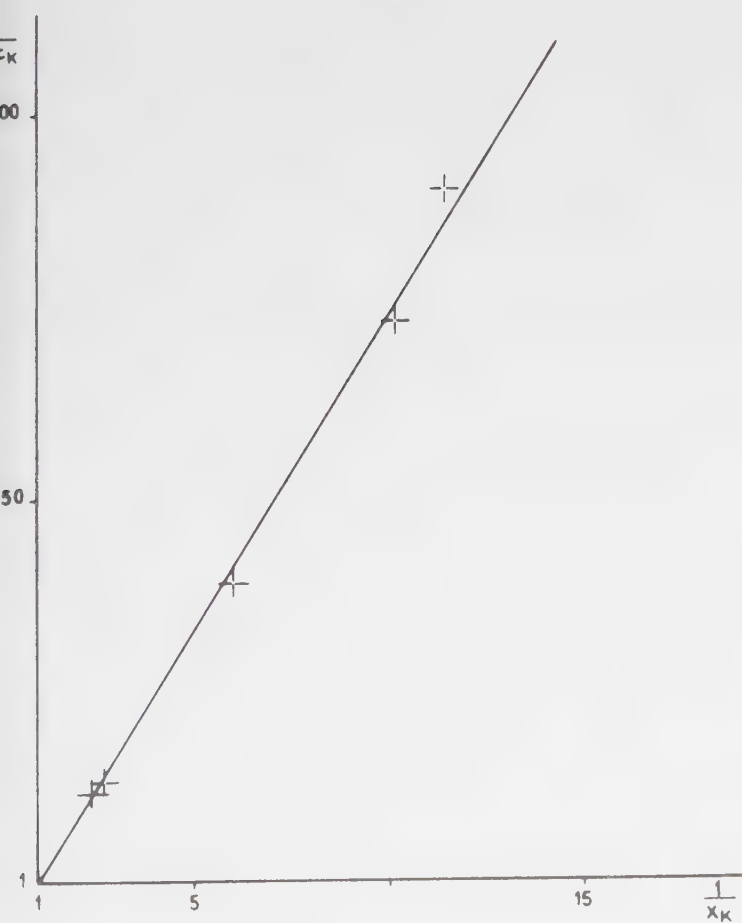


Fig. 3 b

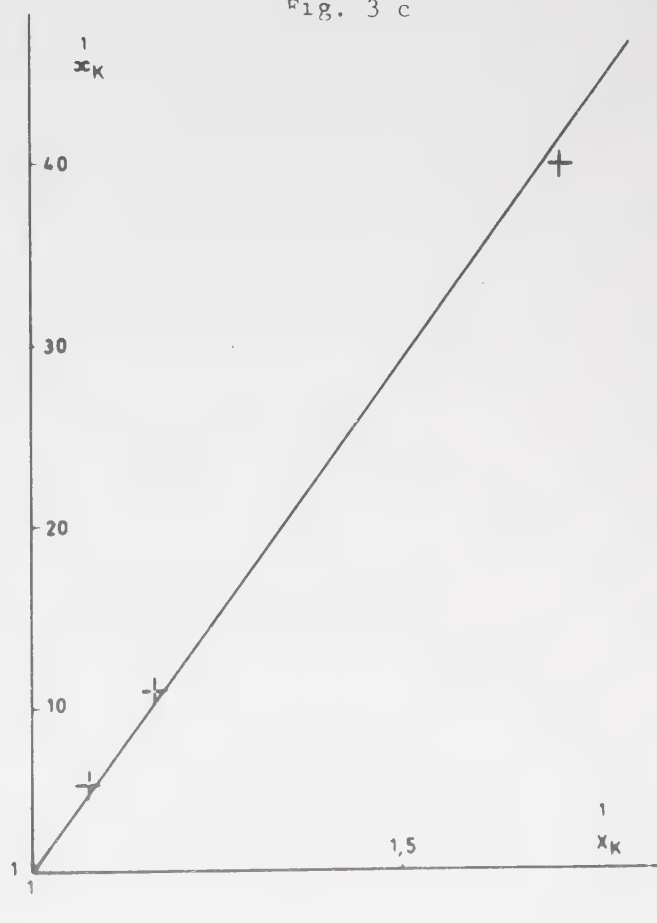


Fig. 4

Figure 3 - Système graphite - potassium - rubidium

Figure 4 - Système graphite - potassium - césium - Relation entre les compositions des alliages libres et insérés

Système graphite - potassium - césium (Fig. 4)

$$T_G = 250^\circ\text{C}$$

$$T_M = 230^\circ\text{C}$$

Alliage	Composé	K
$K_{0,92}Cs_{0,08}$	$K_{0,047}Cs_{0,953}C_{7,87}$	230
$K_{0,924}Cs_{0,076}$	$K_{0,052}Cs_{0,948}C_{7,97}$	214
$K_{0,905}Cs_{0,095}$	$K_{0,041}Cs_{0,959}C_{7,98}$	220
$K_{0,912}Cs_{0,088}$	$K_{0,048}Cs_{0,952}C_{7,99}$	204

$$T_G = 290^\circ\text{C}$$

$$T_M = 290^\circ\text{C}$$

$K_{0,857}Cs_{0,143}$	$K_{0,091}Cs_{0,909}C_{8,09}$	59,8
$K_{0,929}Cs_{0,071}$	$K_{0,173}Cs_{0,827}C_{8,12}$	63
$K_{0,576}Cs_{0,424}$	$K_{0,025}Cs_{0,975}C_{8,14}$	56

Ces derniers résultats sont voisins de ceux donnés récemment par C. OBERLIN (15) qui trouve K égal à 57,8 pour $T_G = 270^\circ\text{C}$ et $T_M = 250^\circ\text{C}$ et K égal à 40,9 pour $T_G = 300^\circ\text{C}$ et $T_M = 250^\circ\text{C}$.

Les courbes (2, 3, 4) représentent la variation de la fraction molaire x_M de l'alcalin M dans l'alliage inséré en fonction de la fraction molaire X_M de M dans l'alliage libre, à différentes températures.

Il apparaît que les compositions des alliages libres et insérés sont liées par une relation simple :

$$1/x_M = (K/X_M) - K + 1$$

K est appelé coefficient d'enrichissement. Il est constant pour un système ternaire donné et pour un couple de température fixé.

Par ailleurs, dans les conditions de stabilité des phases

MC₈, en dessous de 300°C et avec une faible différence de température des boules, les rapports du nombre d'atomes de carbone C au nombre total d'atomes métalliques M + M' ont été trouvés égaux à $8 \pm 0,22$.

A température plus élevée ($T_G = 500^\circ\text{C}$, $T_M = 350^\circ\text{C}$), dans le cas du système graphite - potassium - rubidium, les rapports $\frac{C}{K + Rb}$ oscillent entre 8,5 et 8,7.

En résumé, les résultats suivants sont obtenus :

Système graphite - potassium - rubidium

Température	K
$T_G = 200^\circ\text{C} ; T_M = 180^\circ\text{C}^*$	13,5
$T_G = T_M = 250^\circ\text{C}$	8
$T_G = T_M = 290^\circ\text{C}$	6,4
$T_G = 500^\circ\text{C} ; T_M = 350^\circ\text{C}$	2

Système graphite - rubidium - césium

$T_G = 165^\circ\text{C} ; T_M = 154^\circ\text{C}^*$	371,8
$T_G = 229^\circ\text{C} ; T_M = 211^\circ\text{C}^*$	137,5
$T_G = 288^\circ\text{C} ; T_M = 269^\circ\text{C}^*$	78,1

Système graphite - potassium - césium

$T_G = 250^\circ\text{C} ; T_M = 230^\circ\text{C}^*$	210
$T_G = T_M = 290^\circ\text{C}$	59,6

* Equilibre réalisé dans le four fixe.

Il existe donc des possibilités de séparer les métaux alcalins lourds entre eux par insertion sélective. Les valeurs des coefficients d'enrichissement sont particulièrement remarquables pour

les couples rubidium - césium et potassium - césium.

Les méthodes de séparation actuellement employées sont fondées sur les différences de solubilité des sels peu solubles (*chloro-antimonites*) (16). Parallèlement, la séparation sur résines échangeuses tend à se généraliser de plus en plus : HUBER et VAN URK-SCHOEN (17) arrivent ainsi à séparer tous les alcalins entre eux en 25 minutes ; cette méthode ne sépare toutefois que des sels de métaux alcalins alors que l'insertion sépare directement les alcalins.

II - ASPECTS CINETIQUES DE LA FORMATION DES COMPOSES TERNAIRES

Les expériences suivantes ont principalement pour but de fixer l'ordre de grandeur des vitesses de réaction pour des raisons pratiques : conditions de préparation des ternaires, vitesse de séparation des alcalins.

Différentes techniques ont été expérimentées de façon à trouver celle qui permet d'atteindre les équilibres le plus rapidement possible. Leur description figure en annexe.

A - Résultats expérimentaux

1°) Méthode du four fixe (annexe I)

Elle permet d'étudier les équilibres de diverses façons :

- entre le graphite et un alliage par l'intermédiaire de la vapeur
- entre un composé MC_8 et un autre métal alcalin M' par l'intermédiaire de la vapeur
- entre un composé ternaire hors d'équilibre et un alliage de métaux alcalins.

Système graphite - rubidium - césium

Un alliage fondu rubidium - césium est mis en contact avec

du graphite^{*}, dans un tube à deux boules que l'on scelle et que l'on place dans un four birégulé de telle manière que l'excès de métal n'ayant pas réagi distille dans la partie froide du tube ($T_G = 229^\circ\text{C}$, $T_M = 211^\circ\text{C}$).

La variation du coefficient d'enrichissement moyen en fonction de la durée du maintien du tube dans le four est représentée sur la figure (5).

Il apparaît que les équilibres sont longs à atteindre par cette méthode (5 semaines au minimum).

Système graphite - potassium - césium

L'étude cinétique de ce système a été réalisée de deux façons différentes :

- un composé saturé en césium est mis en équilibre avec du potassium par l'intermédiaire de la vapeur (courbe supérieure de la figure 6)
- du graphite est mis en équilibre avec un alliage potassium - césium par l'intermédiaire de la vapeur (courbe inférieures de la figure 6).

Des tubes à deux boules ont été préparés selon chacune de ces techniques et placés ensemble dans le four birégulé, donc dans les mêmes conditions de température ($T_G = 250^\circ\text{C}$, $T_M = 230^\circ\text{C}$).

La figure 6 montre que l'on obtient deux courbes qui se rapprochent sans toutefois se rencontrer, ce qui indique l'existence d'une légère hystérèse.

Le coefficient d'enrichissement varie rapidement au cours de la première semaine pour tendre ensuite lentement vers une valeur constante.

(^{*} environ 100 mg de graphite artificiel scié en cube)

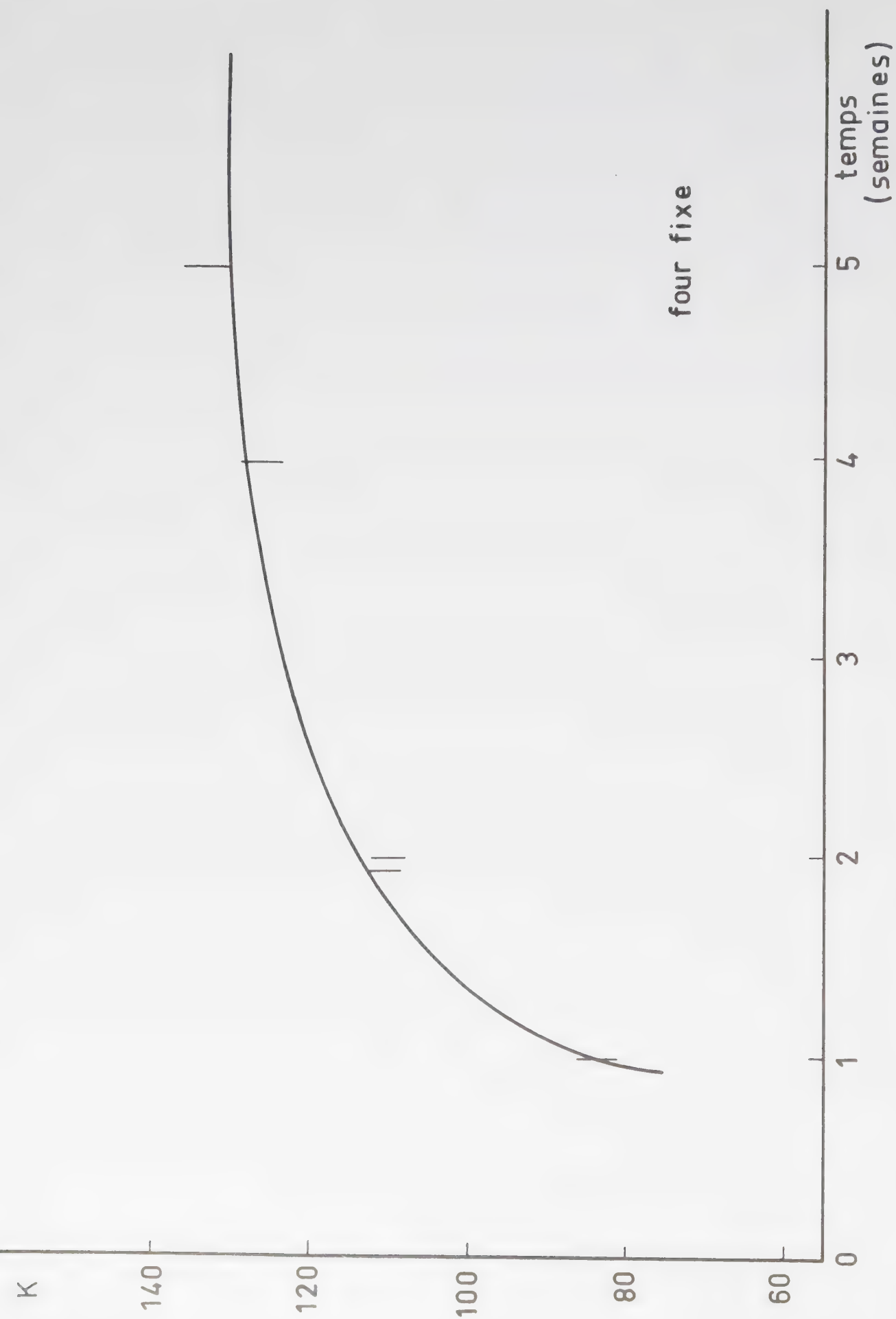
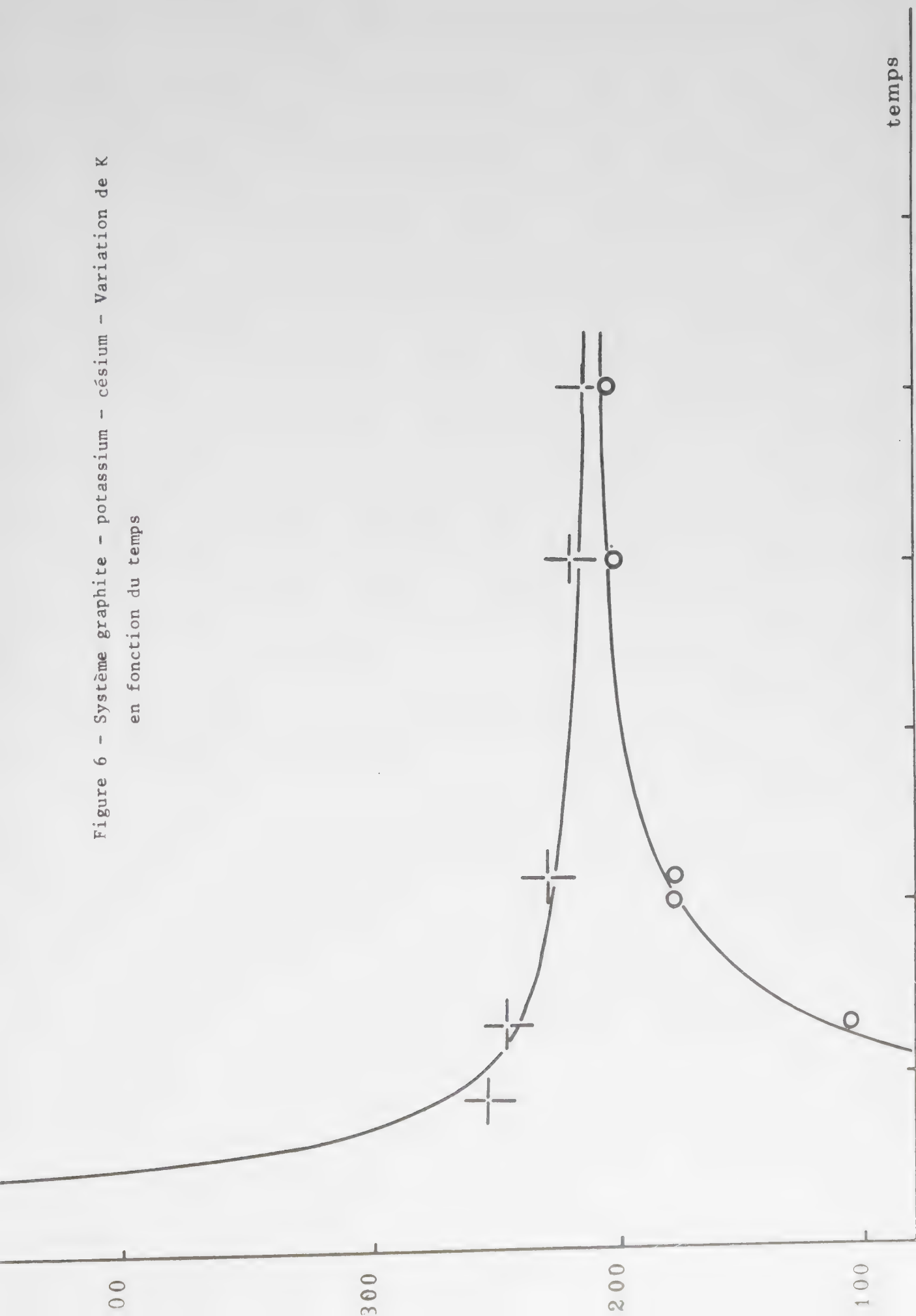


Figure 5 - Système graphite - rubidium - césium - Variation de K en fonction du temps

Figure 6 - Système graphite - potassium - césium - Variation de K
en fonction du temps



Système graphite - potassium - rubidium

Les températures sont choisies de façon à obtenir des composés non stoechiométriques, plus pauvres en métal que les phases MC_8 ($T_G = 500^\circ C$, $T_M = 350^\circ C$). L'encombrement entre les feuillets graphitiques est ainsi réduit et pourrait permettre une meilleure diffusion des atomes et accroître la vitesse des échanges.

Il ressort de nos mesures que le graphite fixe d'abord l'alliage sous sa composition gazeuse initiale ; l'équilibre thermodynamique tend ensuite à s'établir ; il n'est atteint qu'au bout d'une semaine au minimum.

2°) Méthode du four rotatif (annexe I)

L'étude du système graphite - potassium - rubidium par cette méthode ($T_G = 250^\circ C$) montre que l'équilibre est atteint au bout de deux semaines environ, ce qui constitue un progrès par rapport à la méthode du four fixe (Fig. 7).

B - Discussion

Les mécanismes et la cinétique de l'insertion dans les carbones sont encore mal connus. Mais il y a lieu de distinguer nettement deux types de phénomènes :

- les réactions d'insertion proprement dites, c'est-à-dire la formation ou la dissociation des composés lamellaires qui correspondent à l'invasion ou à l'évacuation des intervalles entre feuillets graphitiques par un réactif donné : ce type de réaction se fait généralement par l'intermédiaire de "stades" définis correspondant à un rapport simple entre le nombre des feuillets carbonés et celui des couches insérées.

- les réactions d'échange, au cours desquelles il y a substitution d'un réactif inséré par un autre, sans changement de stades ; par exemple, les substitutions isotopiques ou celle d'un métal alcalin

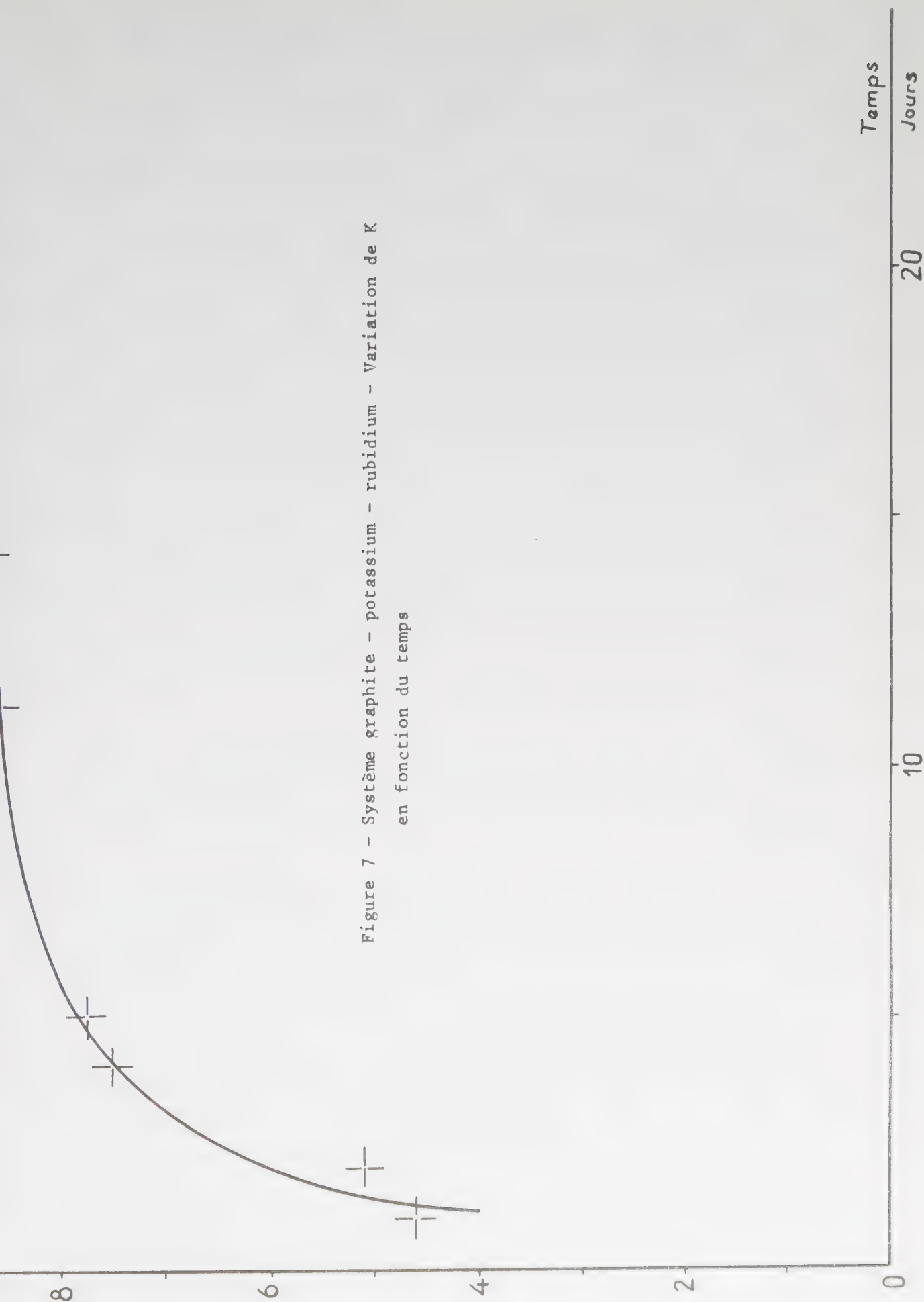


Figure 7 - Système graphite - potassium - rubidium - Variation de K
en fonction du temps

à un autre dans les phases $M_x M'_{1-x} C_8$.

1°) Réactions d'insertion

Les observations faites au cours des mesures calorimétriques (18, 10) montrent que l'insertion des alcalins liquides est très rapide, le temps de réaction étant de l'ordre de la seconde. La sorption ou la désorption de la vapeur est également rapide, comme l'ont montré les observations directes de HEROLD, MARTINET (19) ou les essais thermogravimétriques de CARTON (20). Le temps de réaction dépendant de la pression de la vapeur est de l'ordre de la dizaine de minutes. Toutefois, aux faibles pressions, où s'établit le régime de KNUDSEN, la diffusion de la vapeur métallique à travers le graphite pulvérulent est un phénomène lent qui impose sa vitesse (21).

Au cours de nos expériences, il y a donc formation rapide d'un composé ternaire dont la composition répond à celle du liquide ou de la vapeur à partir duquel il se forme, puis évolution lente vers la composition d'équilibre, par un mécanisme d'échange.

2°) Réaction d'échange

Elles sont vraisemblablement gouvernées par le processus de diffusion des atomes métalliques dans les couches insérées, donc d'établissement de l'équilibre.

Ce processus est lent (*de l'ordre de la semaine, soit environ 10^3 fois plus rapide que pour former le composé $M_x M'_{1-x} C_8$ de départ*) en raison de la structure compacte des couches dans les composés de structure octale. Il est plus rapide lorsque les composés sont plus pauvres et à couches lacunaires.

Enfin, lorsqu'on opère par l'intermédiaire de la vapeur, les phénomènes de transport par diffusion en phase vapeur sont suffisamment lents pour accroître la durée d'établissement des équilibres.

C - Conclusion

La longue durée d'établissement de l'équilibre limite l'utili-

lisation de l'insertion à la séparation des alcalins lourds.

III - ASPECT THERMODYNAMIQUE

A - Variables indépendantes

Le composé d'insertion ternaire $C_n^M M'_{1-x}$ formé par action sur le graphite d'un mélange des vapeurs des métaux M et M' dépend :

- de la température T_G du graphite
- de la pression partielle de chaque vapeur.

Si la réaction a lieu dans le tube à deux boules, ces deux dernières variables peuvent être remplacées par la température T_M de l'alliage métallique et par son titre $C_m = \frac{M}{M + M'}$. Lorsqu'on réalise l'équilibre entre un alliage liquide et le graphite, les températures T_G et T_M sont égales, de sorte que subsistent seules comme variables indépendantes la température et la composition de l'alliage.

B - Relation entre les compositions de l'alliage libre et du composé ternaire - Données thermodynamiques et discussion

La thermodynamique permet de relier les coefficients d'enrichissement aux différences entre les grandeurs de formation (*enthalpie libre, enthalpie et entropie*) des phases MC_8 . Le détail des calculs est traité en annexe.

On aboutit à la relation :

$$\text{Log } K(T_G, T_M) = \frac{\Delta H^\circ_{f_{M'C_8}} - \Delta H^\circ_{f_{MC_8}}}{RT_G} - \frac{\Delta S^\circ_{f_{M'C_8}} - \Delta S^\circ_{f_{MC_8}}}{R} + \left[\frac{\Delta H_{M'}^{\text{vap}} - \Delta H_M^{\text{vap}}}{R} \right] \left(\frac{1}{T_M} - \frac{1}{T_G} \right)$$

Les températures T_G et T_M sont soit égales, soit peu différentes, ce qui permet de négliger le dernier terme par rapport aux premiers.

Dans cette hypothèse, on aboutit aux relations suivantes :

$$\text{Log } K \approx \frac{1}{RT_G} \left[\Delta G^\circ_{f_{MC_8}} - \Delta G^\circ_{f_{M'C_8}} \right]$$

$$\frac{\delta R \text{ Log } K}{\delta \left(\frac{1}{T}\right)} = \Delta H^\circ_{f_{MC_8}} - \Delta H^\circ_{f_{M'C_8}}$$

$$\frac{\delta (RT \text{ Log } K)}{\delta T} = \Delta S^\circ_{f_{M'C_8}} - \Delta S^\circ_{f_{MC_8}}$$

ΔG° , ΔH° et ΔS° sont des grandeurs de formation à partir de graphite et de métal liquide.

Nos résultats peuvent être comparés avec les données de la littérature. Seuls, ceux de ARONSON et SALZANO donnent un catalogue complet de fonctions thermodynamiques de formation des composés MC_8 à partir du métal gazeux.

a) Travaux de ARONSON et SALZANO (6, 7)

Ces auteurs ont étudié le système graphite - potassium entre 200°C et 300°C à l'aide d'une technique consistant à mesurer la force électromotrice d'une pile potassium - graphite — potassium.

Par contre, grâce à une méthode d'effusion de KNUDSEN, ils ont déterminé les propriétés thermodynamiques des systèmes graphite - rubidium et graphite - césium entre 350°C et 750°C.

Toutefois, leurs résultats ne forment pas un ensemble homogène de valeurs du fait de la disparité des méthodes de mesure.

De plus, lors de la détermination des grandeurs thermodynamiques des composés MC_8 à partir des éléments carbone et métal alcalin vapeur, ils admettent, à tort (20) une succession de phases stoechiométriques (MC_8 , MC_{24} , MC_{36} , etc...). En outre, ils supposent que la chaleur de formation est indépendante du rapport M/C à partir de MC_{60} ; ces hypothèses ont été infirmées dans le cas du système

graphite - potassium par CARTON.

Il est possible de passer de ces grandeurs relatives au métal vapeur aux grandeurs correspondant au métal liquide en utilisant les relations de BONILLA (22) reliant les tensions de vapeur aux températures.

b) Travaux de SAEHR (18)

SAEHR a mesuré directement par calorimétrie les chaleurs de réaction du graphite avec les métaux alcalins lourds. Il propose les valeurs suivantes, en calories par gramme de graphite.

	Graphite artificiel	Graphite naturel
Potassium	97	87
Rubidium	124	116
Césium	-	159

L'erreur admise par SAEHR ne dépasse pas 2 à 3 %.

c) Comparaison avec nos résultats et discussion

Les tableaux ci-dessous permettent de comparer les résultats de SAEHR et de ARONSON aux nôtres obtenus graphiquement à partir de la courbe $\log K = f\left(\frac{1}{T_G}\right)$ (Fig. 8)

Enthalpies (Kcal/at. alc)	SALZANO	SAEHR	BILAUD
$\Delta H^\circ_{f_{KC_8}} - \Delta H^\circ_{f_{RbC_8}}$	0,89	2,77	3,2
$\Delta H^\circ_{f_{RbC_8}} - \Delta H^\circ_{f_{CsC_8}}$	3,11	4,18	5,1
$\Delta H^\circ_{f_{KC_8}} - \Delta H^\circ_{f_{CsC_8}}$	4,00	6,95	8,2

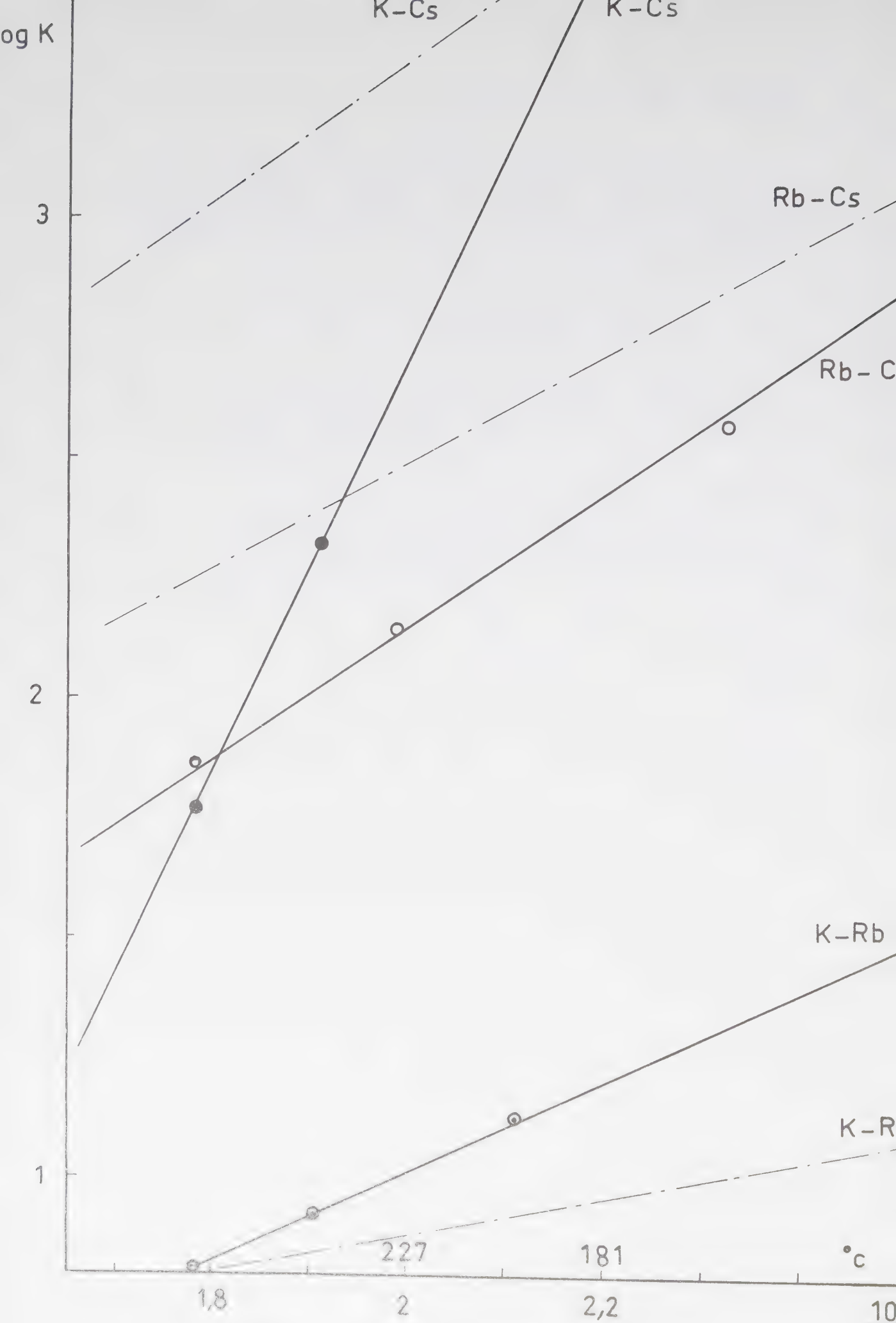


Figure 8 - Variation de K avec la température T

Entropies (en cal/°K/atome d'alcalin)	SALZANO	BILLAUD	ECART
$\Delta S^\circ_{f_{KC_8}} - \Delta S^\circ_{f_{RbC_8}}$	- 0,237	3,8	4,03
$\Delta S^\circ_{f_{RbC_8}} - \Delta S^\circ_{f_{CsC_8}}$	+ 0,590	2,6	2,01
$\Delta S^\circ_{f_{KC_8}} - \Delta S^\circ_{f_{CsC_8}}$	+ 0,353	17	16,65

Les enthalpies de formation obtenues par les différents auteurs sont assez voisines. Toutefois, nos valeurs sont légèrement supérieures à celles déterminées par SAEHR. Ces différences tiennent vraisemblablement à ce que les enthalpies de SAEHR sont mesurées au voisinage du point de fusion, alors que les nôtres le sont à 200° - 300° au-dessus : ces enthalpies varient certainement avec T. Elles pourraient aussi être attribuées à la nature du graphite utilisé (*graphite artificiel à usage nucléaire Savoie Acheson ou Péchiney*).

Les entropies de mélange obtenues par différence entre nos valeurs et celles de SALZANO semblent importantes et se classent dans l'ordre croissant : graphite - rubidium - césium, graphite - potassium - rubidium et graphite - potassium - césium.

Toutefois, le manque d'homogénéité des mesures de SALZANO rend difficile la comparaison de ses résultats avec les nôtres.

IV - ASPECT STRUCTURAL

A - Rappel sur la structure des composés MC₈

La formation des composés d'insertion s'accompagne d'un fort gonflement du graphite dû principalement à une augmentation de

la distance entre plans graphitiques et pour une moindre part à une dilatation selon l'axe $\vec{a}$ parallèle au plan des feuillets : d'après PARRY et NIXON (23), la distance entre les atomes de carbone est augmentée d'environ 1%.

SCHLEEDE et WELLMAN (24) ont montré que les atomes de métal sont disposés en couches monoatomiques entre les feuillets graphitiques. Les composés sont dits du "*premier stade*" si tous les intervalles intergraphitiques sont occupés par le métal alcalin, leur formule est alors MC_8 .

RUDORFF et SCHULTZE (25) proposent, pour ces composés, une structure dans laquelle les plans de graphite sont dans une séquence AAA et les couches de potassium, épitaxiales, dans un empilement $\alpha \beta \gamma \delta$.

WOLTEN (26) a montré que cette structure correspond à une maille orthorhombique $C 222_1$.

Les mesures d'intensité des taches effectuées par B. CARTON sur un cliché de cristal tournant obtenu à partir d'un échantillon de pyrographite n'a pas permis de valider entièrement le modèle de WOLTEN, bien qu'il soit le plus proche de la réalité.

B - Structure des composés ternaires $M M'_x C_{1-x} C_8$

On peut se demander comment se répartissent les métaux alcalins dans les couches insérées.

Rappelons que les métaux alcalins lourds sont complètement miscibles, aussi bien à l'état liquide qu'à l'état solide (27, 28).

L'insertion de tels alliages dans le graphite peut, à priori, conduire à plusieurs formes de composés

- un mélange de phases MC_8 et $M'C_8$
- un composé de "*type sandwich*" dans lequel les métaux M et M' occupent successivement les intervalles entre feuillets carbonés.

- un composé ternaire dans lequel les métaux alcalins forment soit une solution de substitution avec dispersion statistique des atomes, soit une surstructure où les métaux alcalins sont rangés selon un ordre déterminé.

1°) Existence de solutions solides à toutes les concentrations

Des composés $M_x M'_{1-x} C_8$ préparés à partir de graphite de Ceylan purifié dans le chlore à 3 000°C, de granulométrie inférieure à 40 μ , ont été étudiés aux rayons X par la technique de Debye et Scherrer ou par montage goniométrique (voir annexe).

Il ressort de ces études que les diagrammes des composés évoluent de façon régulière entre les compositions extrêmes correspondant aux phases MC_8 : le nombre de raies est constant, quelle que soit la composition. Seules varient les intensités des raies et les distances interplanaires. Ces constatations nous permettent de penser que les composés obtenus ne sont pas des mélanges de phases et qu'il n'existe pas de surstructure. Les métaux alcalins sont donc insérés sous forme de solutions solides. Les composés ont alors pour formule $M_x M'_{1-x} C_8$, x variant de 0 à 1.

Ces conclusions sont aussi valables pour un composé particulier dans lequel le rapport atomique $\frac{K}{Rb}$ est égal à 2 ($K_{\frac{2}{3}} Rb_{\frac{1}{3}} C_8$).

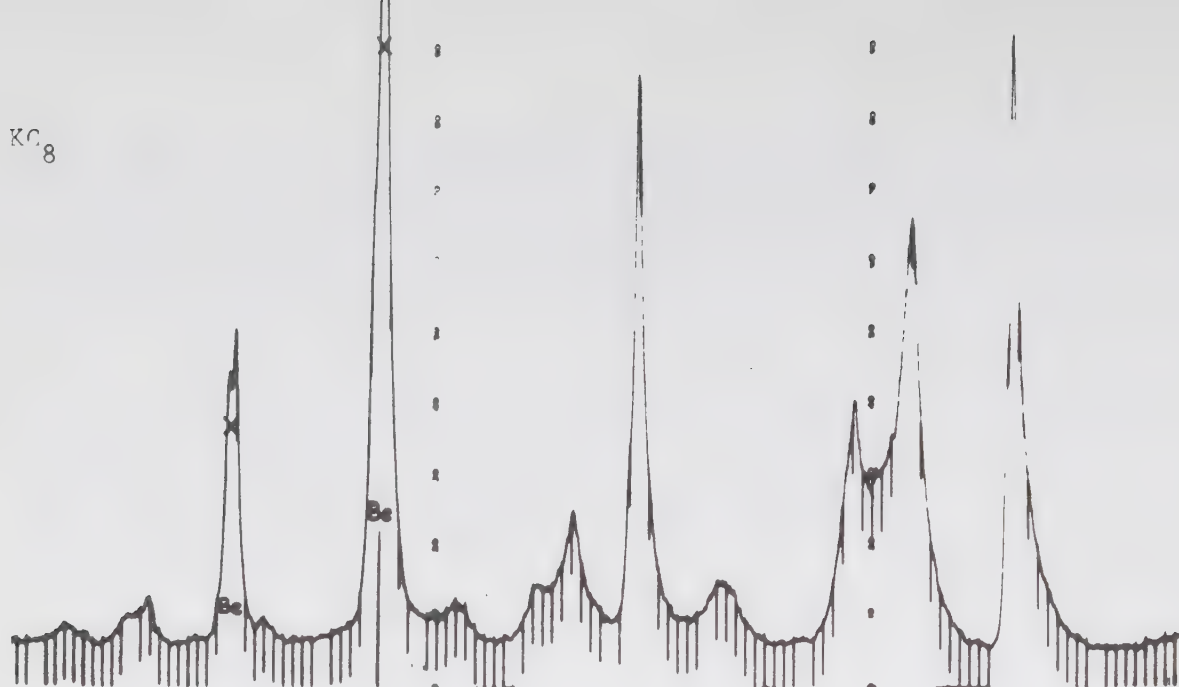
Ce rapport devrait favoriser une répartition ordonnée des métaux alcalins, un atome de rubidium s'entourant de six atomes de potassium. Mais le produit étudié aux rayons X à l'ambiante comme à - 104°C ne montre aucune raie de surstructure.

Il n'existe donc pas de séquence ordonnée de l'alliage inséré quelle que soit sa composition.

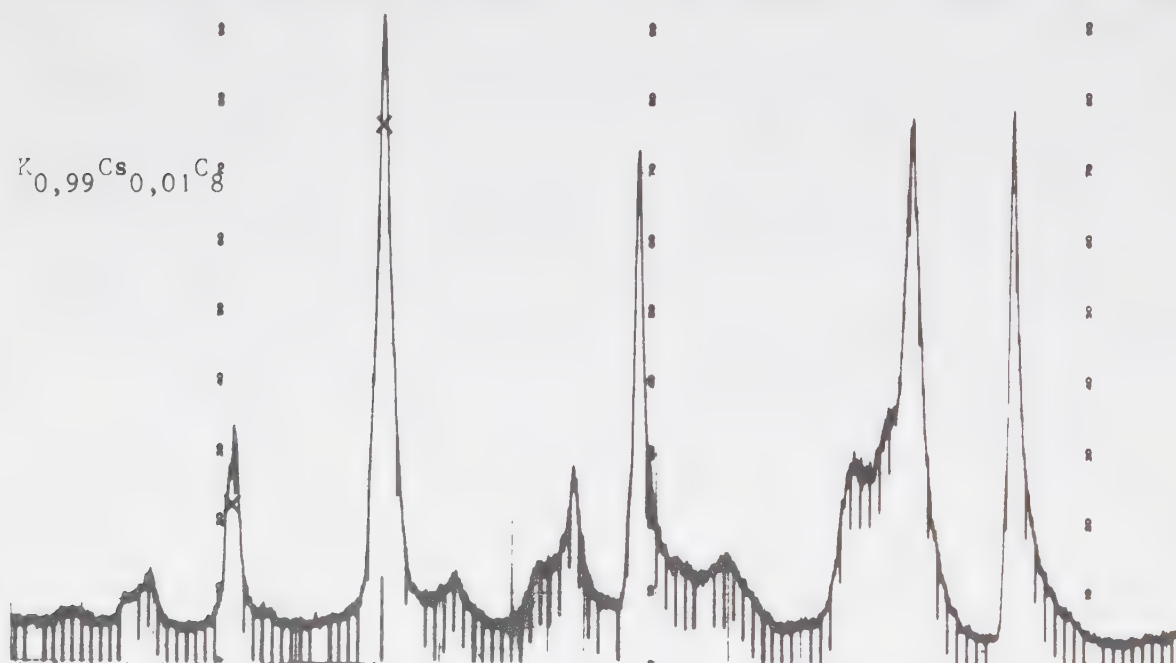
2°) Variation de la distance interplanaire avec la composition

La loi de VEGARD indique que, dans une solution solide, le paramètre est une fonction linéaire de la fraction atomique. Les atomes des métaux alcalins ont des volumes différents : leur insertion

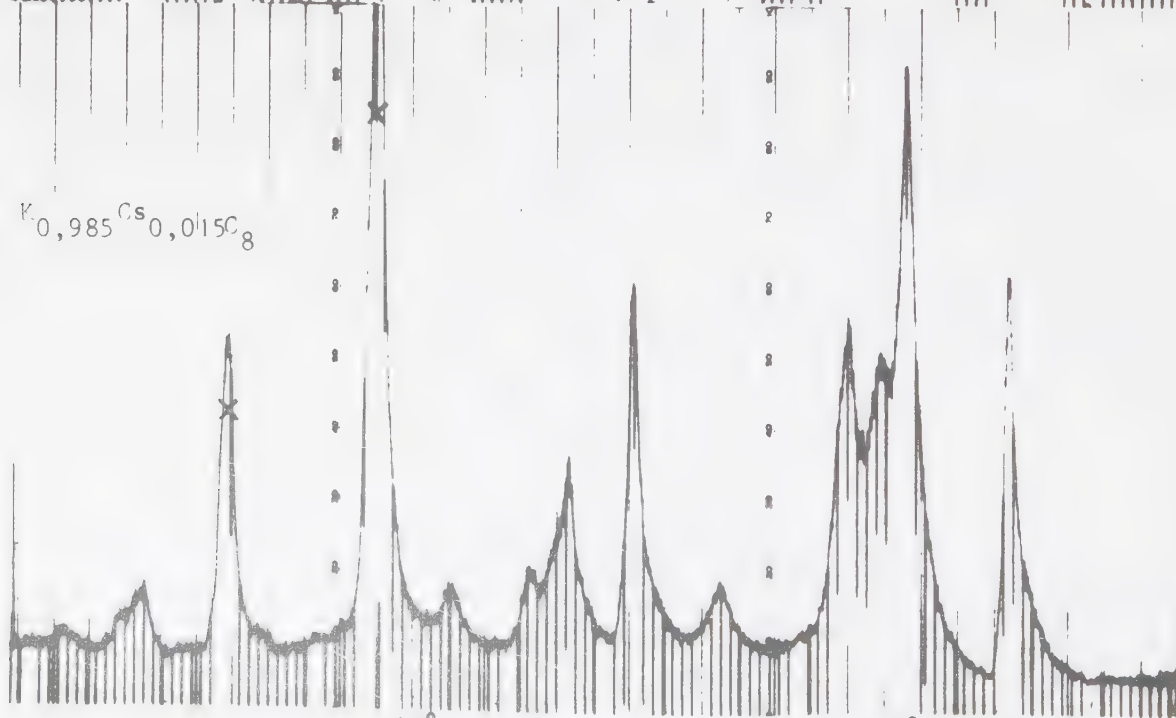
KC_8



$\text{K}_{0,99}\text{Cs}_{0,01}\text{C}_8$



$\text{K}_{0,985}\text{Cs}_{0,015}\text{C}_8$



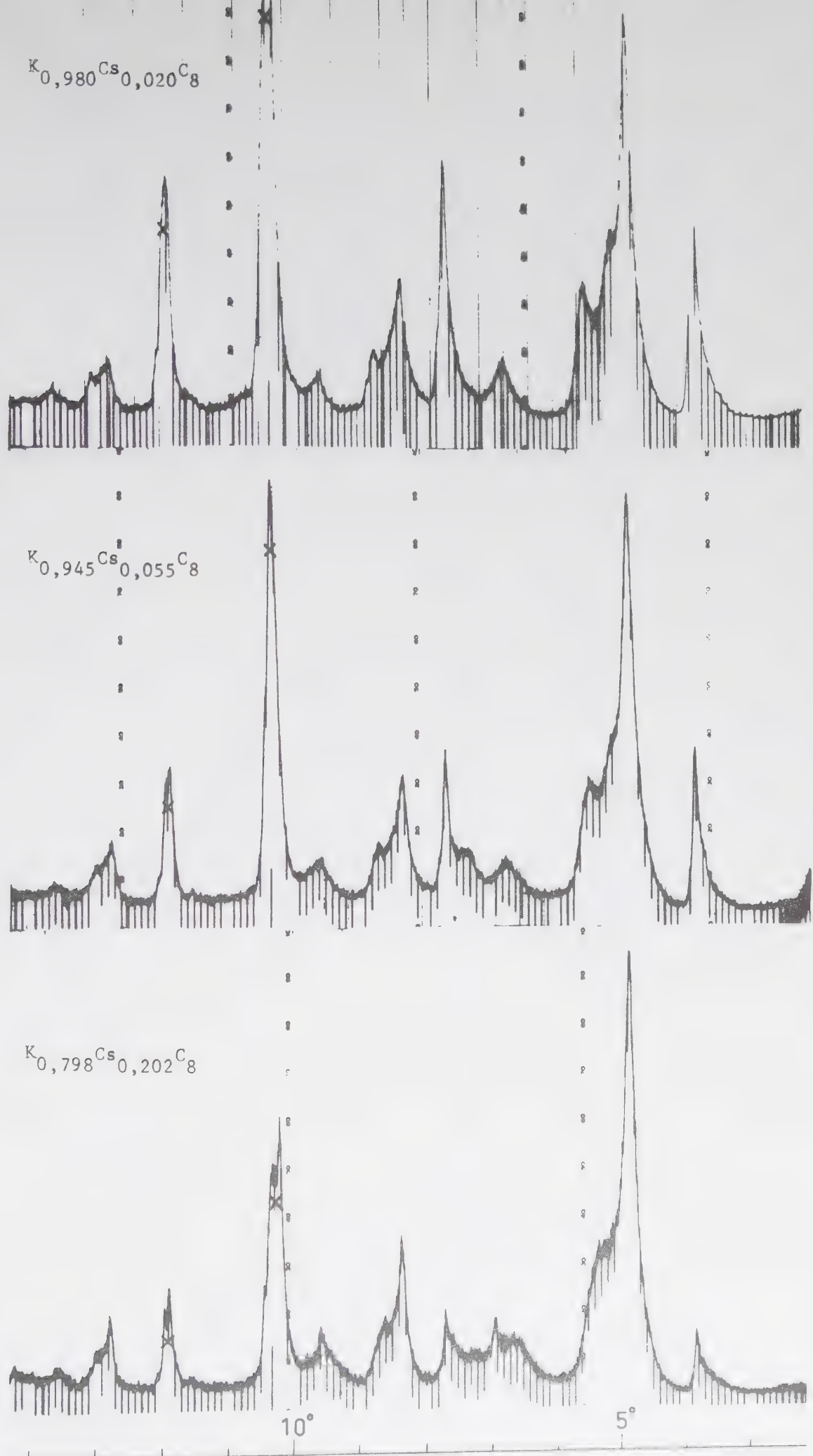


Figure 9b

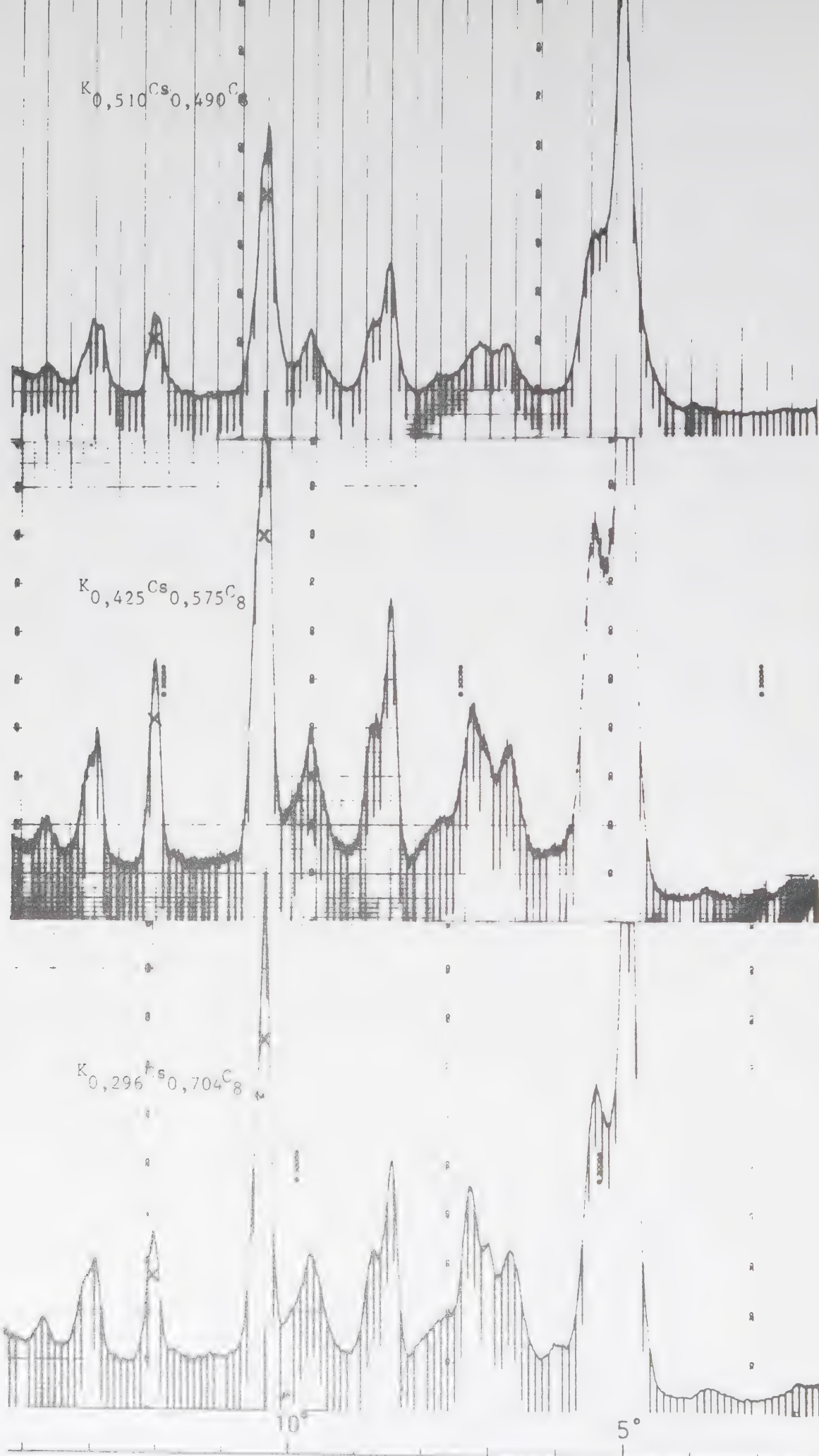


Figure 9.

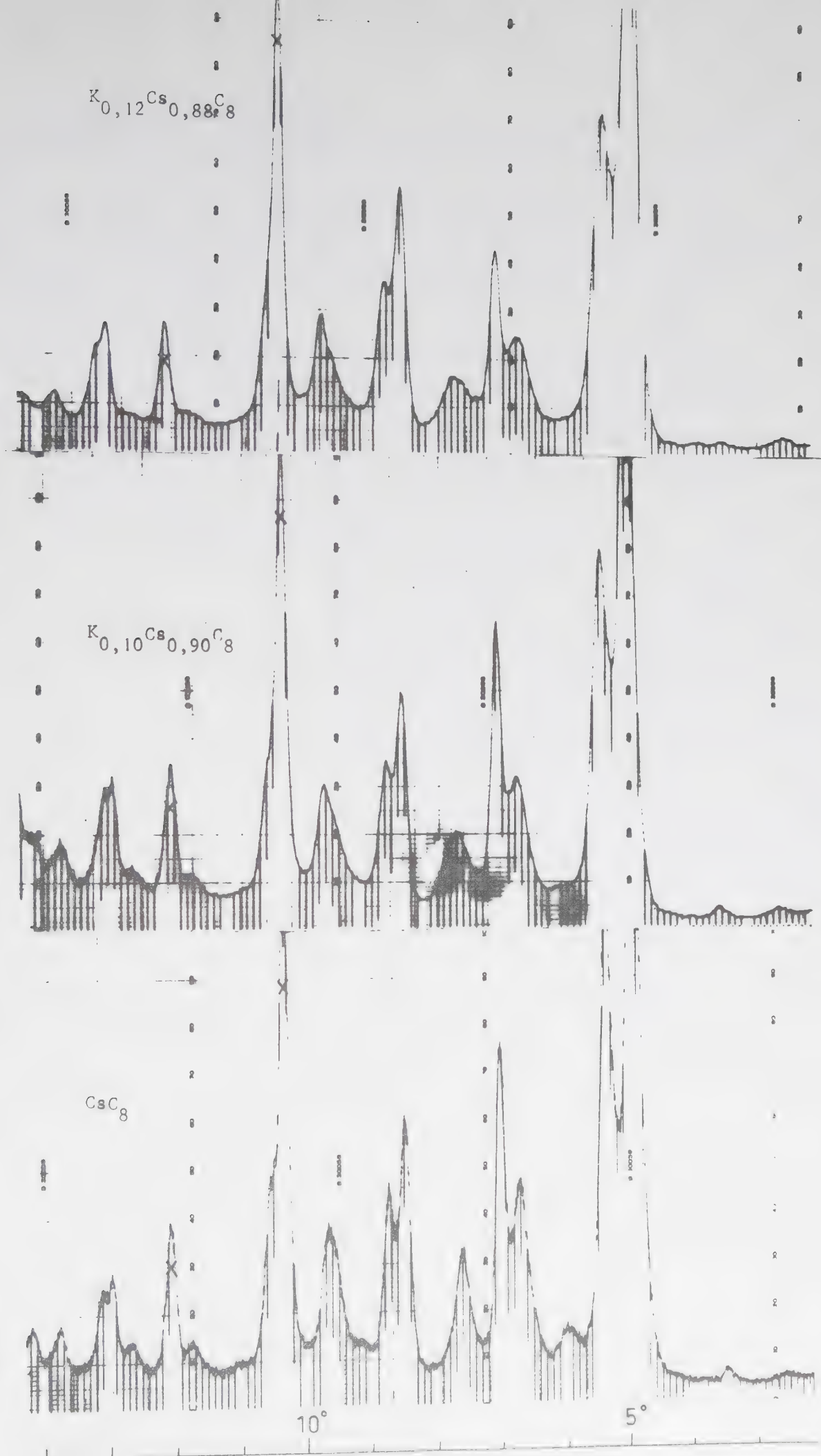


Figure 9d



$K_{0,40}^{Rb}O,60C_8$



$K_{0,26}^{Rb}O,74C_8$

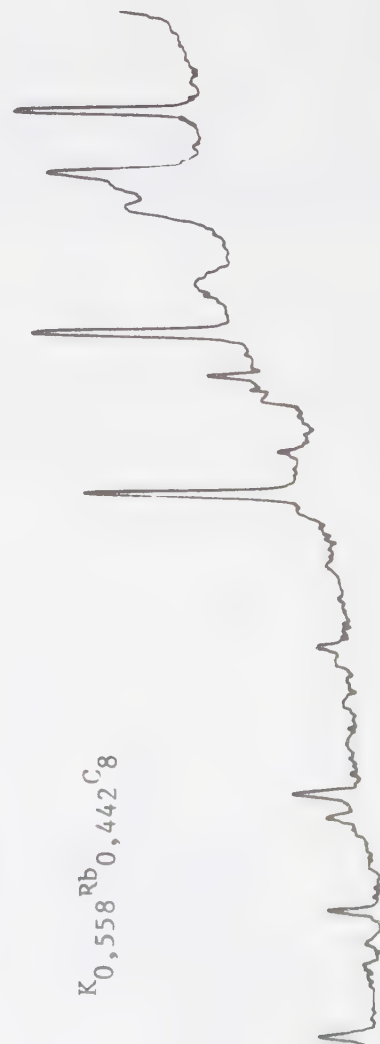
$K_{0,80}^{Rb}O,20C_8$



$K_{0,18}^{Rb}O,82C_8$



$K_{0,558}^{Rb}O,442C_8$



RbC_8

simultanée dans le graphite ne modifie pas la nature du réseau mais change le paramètre correspondant à l'écartement des plans graphitiques.

Nous nous sommes proposés d'étudier la variation de la distance interplanaire en fonction de la composition pour les systèmes graphite - potassium - césium et graphite - potassium - rubidium.

Les diagrammes de diffraction des composés $K_xCs_{1-x}C_8$ (*clichés de Debye et Scherrer*) et $K_xRb_{1-x}C_8$ présentent un grand nombre de raies (Fig. 9 et 10). Il est possible de relier la période d'identité selon l'axe $\vec{c}$ aux distances réticulaires d_{001} par la relation

$$d_{001}^2 = \frac{c^2}{1^2} = \frac{\lambda^2}{4 \sin^2 \vartheta}$$

L'optimisation de la pente $\frac{\lambda^2}{2}$ de la droite $\sin^2 \vartheta = f(1^2)$ permet de calculer la valeur la plus probable de la distance interplanaire. Les résultats obtenus sont portés dans les tableaux ci-dessous :

Système graphite - potassium - césium (Fig. 11)

Formule	% K (atomique)	Distance interplanaire
CsC_8	0	5,928
$K_{0,1}Cs_{0,90}C_8$	10	5,910
$K_{0,296}Cs_{0,704}C_8$	29,6	5,890
$K_{0,425}Cs_{0,575}C_8$	42,5	5,750
$K_{0,51}Cs_{0,49}C_8$	51	5,658
$K_{0,798}Cs_{0,202}C_8$	79,8	5,334
$K_{0,945}Cs_{0,055}C_8$	94,5	5,325
$K_{0,980}Cs_{0,020}C_8$	98,0	5,320
$K_{0,985}Cs_{0,015}C_8$	98,5	5,320
$K_{0,99}Cs_{0,01}C_8$	99	5,320
KC_8	100	5,320

Figure 11 - Variation de la distance interplanaire avec $1 - x$ dans



d_{001} (Å)

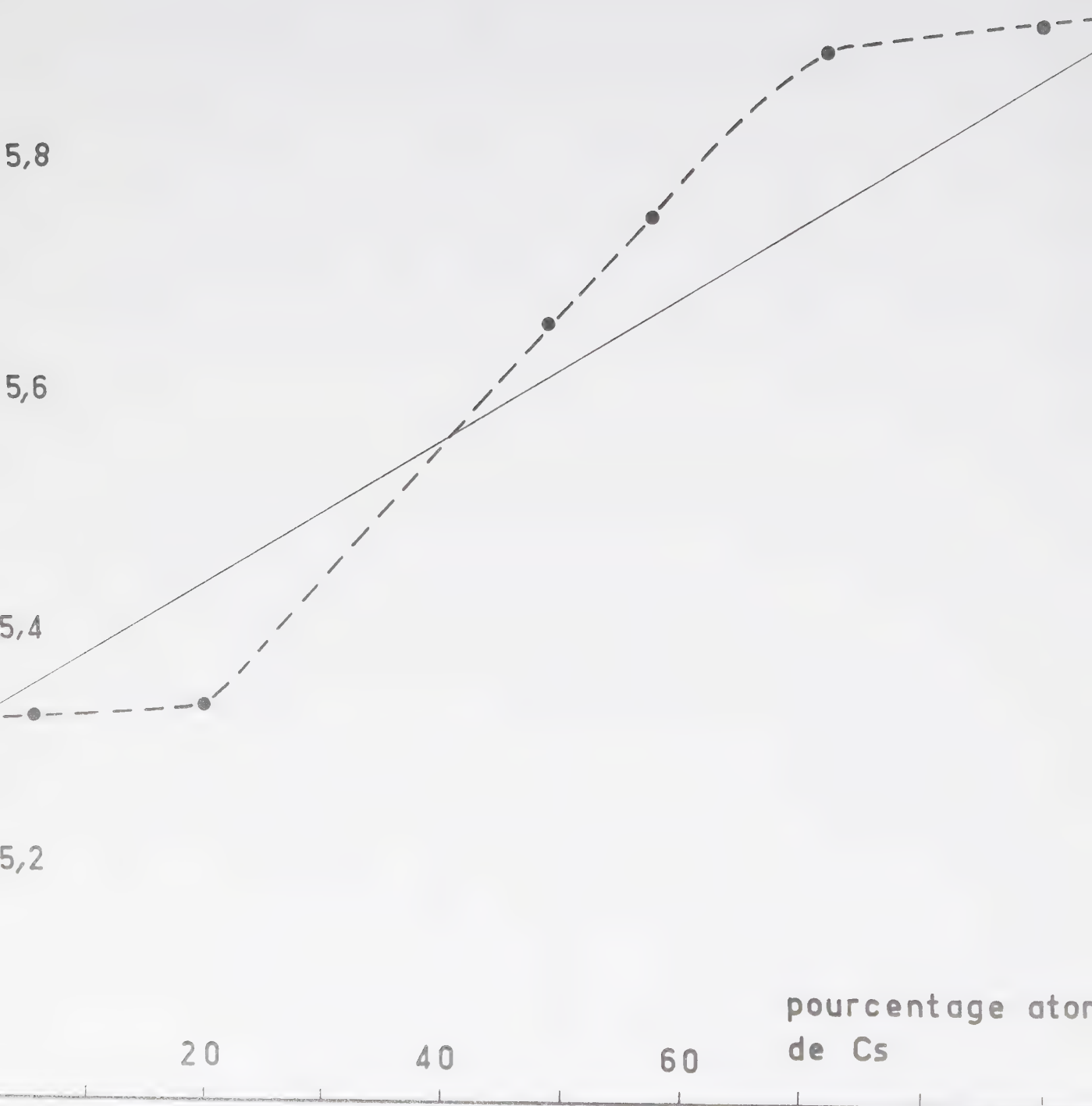
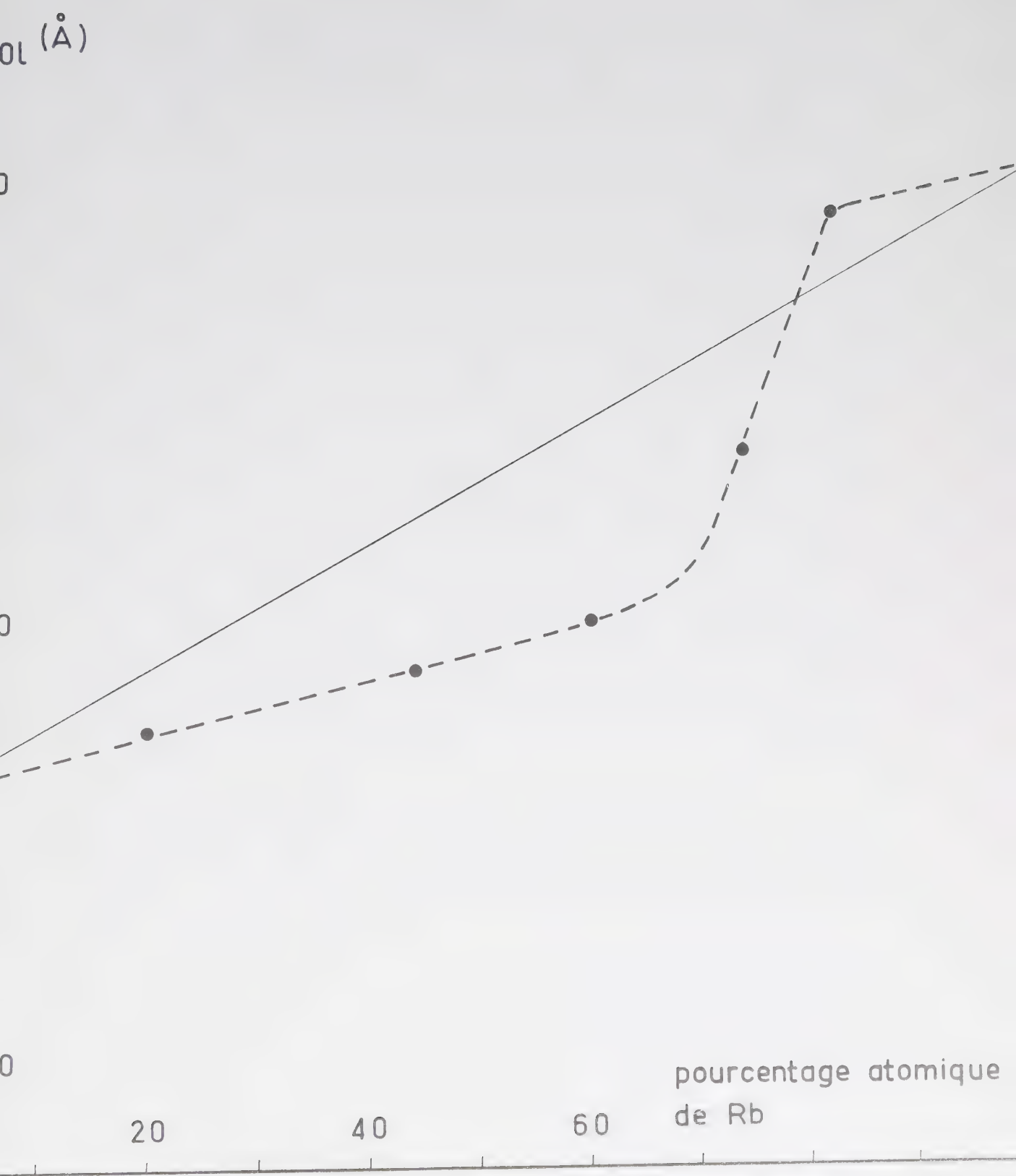


Figure 12 - Variation de la distance interplanaire avec $1 - x$ dans $K_x Rb_{1-x} C_8$



Système graphite - potassium - rubidium (Fig. 12)

Formule	% K atomique	Distance interplanaire
RbC ₈	0	5,618
K _{0,18} Rb _{0,82} C ₈	18	5,591
K _{0,26} Rb _{0,74} C ₈	26	5,480
K _{0,40} Rb _{0,60} C ₈	40	5,403
K _{0,558} Rb _{0,442} C ₈	55,8	5,378
K _{0,80} Rb _{0,20} C ₈	80	5,350
KC ₈	100	5,320

Les figures 11 et 12 représentant la variation de la distance interplanaire d en fonction du pourcentage atomique montrent que la loi de VEGARD n'est pas respectée : il faut atteindre un certain taux de substitution de gros atomes ou de petits atomes pour que la distance interplanaire augmente ou diminue rapidement. Il ressort de ces résultats que les métaux alcalins insérés peuvent se déformer, sinon la distance interplanaire d'un composé ternaire serait égale à celle du composé contenant l'atome le plus gros.

Cette observation a des conséquences importantes : elle diminue la valeur de l'argument cristallographique invoqué pour affirmer l'ionisation complète des atomes alcalins insérés et qui repose sur l'existence de feuillets graphitiques indéformables séparés par des ions rigides.

3°) Etude du produit formé par action du césium sur le composé du 2ème stade KC₂₄

Elle est réalisée en mettant en contact du césium liquide avec un composé de deuxième stade KC₂₄ puis en éliminant l'excès de

césium par centrifugation. Le produit formé devrait comporter des couches alternées de césium pur, de graphite et d'un mélange K - Cs dans le rapport atomique K/Cs égal à 2.

On peut théoriquement calculer la période d'identité d'un tel composé qui serait égale à la somme des distances interplanaires correspondant aux composés CsC₈ et K₂²/₃Cs₁¹/₃C₈ soit :

$$5,928 + 5,500 = 11,428 \text{ \AA}$$

Son examen aux rayons X, par la méthode goniométrique, montre qu'il s'agit d'un composé identique au composé ternaire K₁¹/₃Cs₂²/₃C₈ (Fig. 13). Aucune raie nouvelle correspondant à la distance d_I = 11,428 Å et à ses sous-multiples n'apparaît. On peut toutefois objecter que ces raies sont éteintes ou peu intenses ce qui nous a conduit à calculer les intensités des raies 001 jusqu'à l = 5. Ces intensités sont corrigées par le facteur de Lorentz - Polarisation (L.P)

Indices	Distance	I corrigée pour L.P	Composé K _{0,296} Cs _{0,704} C ₈	
			d mesuré	I mesuré
001	11,428	75,5		
002	5,714	19,4	5,890	8
003	3,809	13,2		
004	2,857	100	2,945	100
005	2,286	38,9		

Ces calculs montrent que la raie 004 est plus intense que les autres 00l. Toutefois, aucune d'entre elles n'apparaît sur le diagramme.

Il est raisonnable de conclure que le composé obtenu est un ternaire dans lequel les atomes de potassium et de rubidium occupent à la fois tous les intervalles entre les feuillets carbonés.

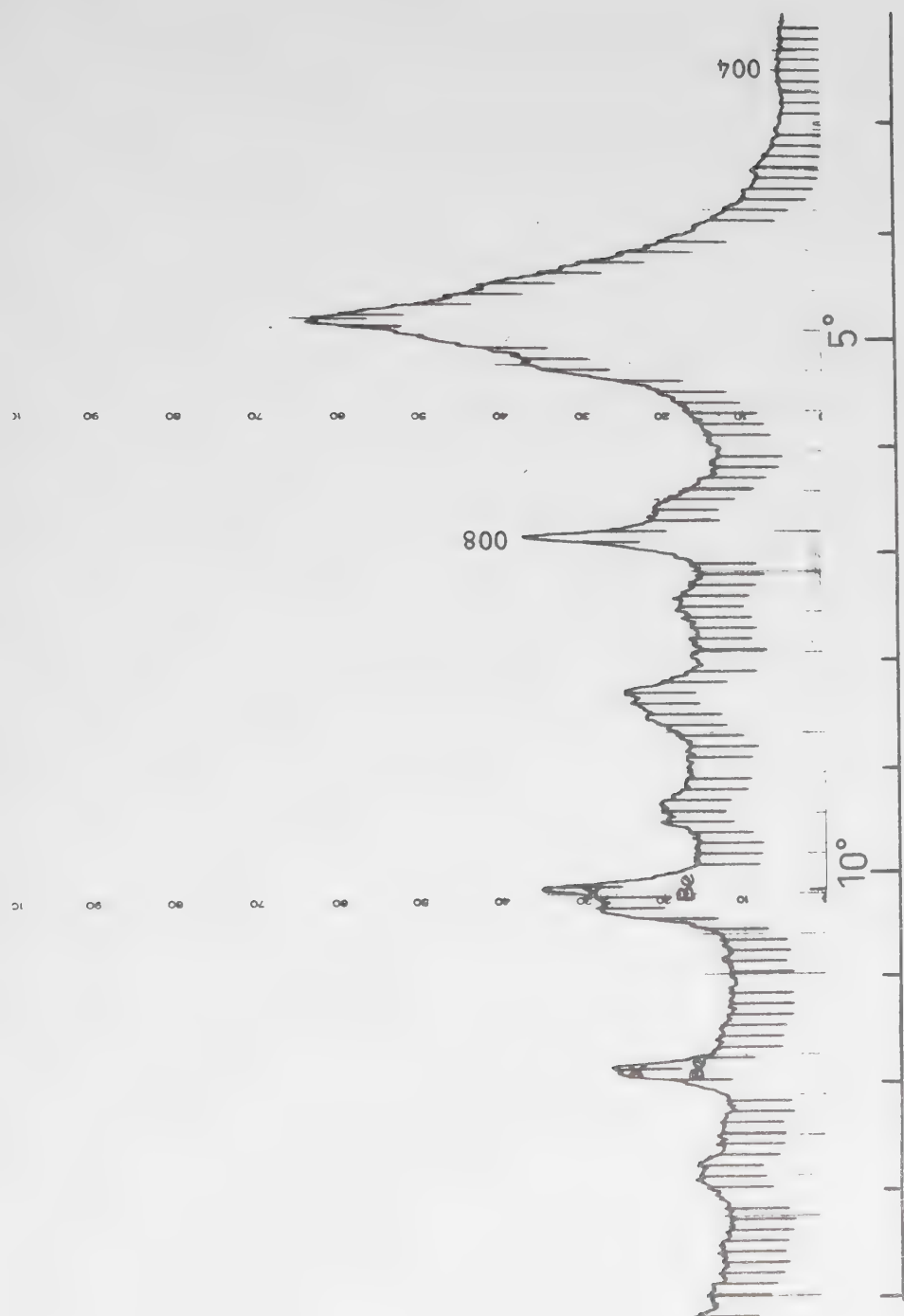


Figure 13
Diffraction pattern of the compound $\text{K}_{1/3}\text{Cs}_{2/3}\text{C}_8$

La distance interplanaire mesurée est égale à $5,80 \text{ \AA}$, ce qui est en accord avec nos précédents résultats.

Ils tendent à confirmer l'hypothèse de N. DAUMAS et A. HEROLD (29) : *"quel que soit le stade du composé, tous les intervalles entre feuillets carbonés contiennent du métal ; certaines zones restent occupées par des couches de métal moins denses que dans KC_8 , d'autres zones sont entièrement évacuées et moyennant un "plissement" au passage d'une zone à l'autre, les feuillets retrouvent dans les zones vides leur distance normale de $3,35 \text{ \AA}$ ".*

Dans ces conditions, le césium mis en contact avec KC_{24} entre dans tous les intervalles entre feuillets carbonés jusqu'à ce que le rapport atomique $\frac{C}{K + Cs}$ soit égal à 8.

TROISIEME PARTIE

ACTION DE DEUX ISOTOPES ^{85}Rb ET ^{87}Rb SUR LE GRAPHITE

EFFET ISOTOPIQUE (30)

Notre travail montre que le composé d'insertion ternaire $\text{M}_x\text{M}'_{1-x}\text{C}_8$ formé par mise en équilibre de graphite avec un alliage de deux métaux alcalins est plus riche que celui-ci en élément lourd. Nous avons cherché à vérifier si l'insertion dans le graphite pouvait également produire un enrichissement isotopique. A cet effet, du rubidium est mis en équilibre avec le composé RbC_8 dans le *"tube à deux boules"* (température du métal, environ 210°C , température du composé, 230°C).

Le tube est scellé après dix jours. Le métal libre et celui provenant de la dissociation thermique du composé servent à la préparation de nouveaux *"tubes à deux boules"* de façon à réaliser plusieurs étages d'enrichissement.

A chaque étage, de petites quantités de métal sont prélevées aux fins d'analyse par spectrométrie de masse.

On a vérifié que la fraction de rubidium restant fixée sur le graphite après dissociation thermique a la même composition que la fraction extraite, à la précision des mesures.

Les quantités de métal isolées aux fins d'analyse sont oxydées à l'air, puis mises en solution sous forme de chlorures. La détermination des rapports isotopiques ($^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$) se fait par ana-

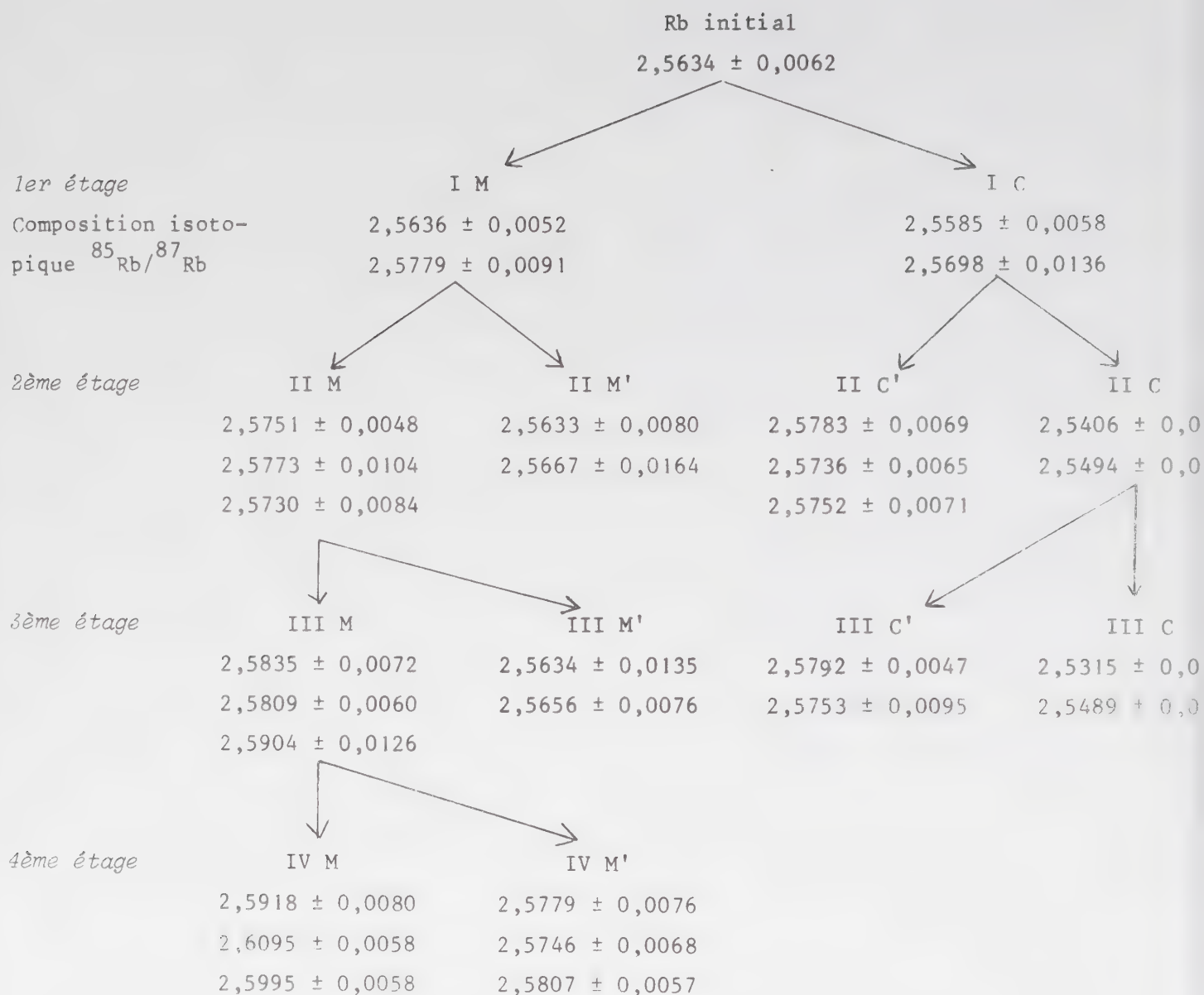
lyse spectrométrique (Spectromètre de masse Metropolitan Vickers, type MS₂ à source thermoionique constituée de trois rubans de tungstène dont le central, porteur de la substance à étudier, sert aussi au chauffage).

La régulation de l'émission de la source thermoionique est difficile et demande un réglage délicat. Il faut toujours opérer avec un minimum de chauffage du filament porteur pour éviter un fractionnement isotopique dans la source pour arriver à une émission constante à composition isotopique également constante. Ceci permet aussi d'éviter des effets de mémoire.

Les incertitudes sur les analyses de l'ordre de 0,3 % ne permettent pas de montrer un enrichissement après un étage de réaction. Après quatre étages, les résultats indiquent un enrichissement de la phase carbonée en isotope lourd ⁸⁷Rb de l'ordre de 1,2 %. La constante

$$K = \left[\frac{{}^{85}\text{Rb}}{{}^{87}\text{Rb}} \right]_{\text{métal}} \cdot \left[\frac{{}^{87}\text{Rb}}{{}^{85}\text{Rb}} \right]_{\text{composé}}$$
 vaut environ 1,003, en supposant que l'équilibre soit atteint au bout de 10 jours de réaction.

Les résultats sont portés dans le tableau suivant.



Dans ce tableau, les numéros I M et I C représentent le métal libre et le métal inséré ; les numéros IIM et IIM' représentent le métal libre et le métal inséré provenant du métal IM de même que IIC' et IIC sont le métal libre et le métal inséré provenant du métal IC.

L'action du rubidium liquide sur le graphite, suivie d'une distillation du métal en excès ou l'action de la vapeur du rubidium provenant de la boule froide maintenue à la température T_M sur le graphite à la température T_G inférieure à T_M , conduisent à des résultats analogues. Un phénomène d'enrichissement provoqué par les conditions de préparation semble donc exclu.

Des essais ont été réalisés à plus basse température : le graphite noyé dans du rubidium fondu est agité pendant une semaine à 50°C ; l'excès de métal est ensuite séparé du composé d'insertion par centrifugation. L'enrichissement du composé en isotope lourd ne semble pas plus important pour cette méthode que pour celle du tube à deux boules, ce qui indique une faible influence de la température. Ce résultat était prévisible, compte tenu de la faible différence d'enthalpie de formation des phases pures $^{85}\text{Rb C}_8$ et $^{87}\text{Rb C}_8$.

Les mêmes expériences effectuées sur le potassium semblent indiquer un enrichissement de l'isotope ^{41}K dans la phase carbonée. Toutefois ces résultats sont entachés d'erreur car les filaments de tungstène supportant l'échantillon contiennent du potassium dont la présence fausse la valeur du rapport isotopique $^{39}\text{K}/^{41}\text{K}$ mesuré.

L'effet isotopique mis en évidence pour la première fois dans le cas du rubidium paraît sans intérêt pratique mais en raison de la variété des réactifs capables de s'insérer, on ne peut exclure l'application des réactions d'insertion à des enrichissements isotopiques.

QUATRIEME PARTIE

ACTION D'ALLIAGES SODIUM - POTASSIUM ET SODIUM - CESIUM SUR LE GRAPHITE

I - TRAVAUX ANTERIEURS

Contrairement aux alcalins lourds, le sodium pur ne semble pas réagir avec le graphite (31, 32). Toutefois, il est admis qu'en présence d'impuretés, des composés graphite - sodium soient obtenus : le plus riche en sodium signalé par ASHER (33) a pour composition NaC_{64} . Selon la théorie de ROBERT-PICARD, OBERLIN et MERING (39), les impuretés, en abaissant le niveau de Fermi du graphite ainsi dopé par rapport au graphite pur, favorisent l'insertion du sodium. Par contre, si la proportion de "*tiers*" éléments devient plus grande, des ternaires sont obtenus : selon HENNIG, les ions insérés entre les feuilletts graphitiques ont moins tendance à se repousser si des molécules neutres ou "*écarteurs*" se placent entre eux. De plus, les "*tiers éléments*" pourraient servir de piliers qui maintiendraient séparés les plans de graphite.

L'action d'alliages sodium - potassium et sodium - césium sur le graphite n'a guère été étudiée jusqu'à présent. HEROLD (3) met en contact du graphite et des alliages équimoléculaires sodium - potassium et sodium - césium. Après distillation du métal en excès, les composés sont analysés par acidimétrie. Les rapports atomiques $\frac{\text{Na}}{\text{K}}$ et $\frac{\text{Na}}{\text{Cs}}$ sont égaux à 0 et 0,12 respectivement. HEROLD conclut que, allié au potassium, le sodium ne s'insère pas, mais que l'alliage sodium - césium réagit avec fixation des deux métaux.

L'étude des ternaires contenant un alcalin lourd et du sodium se situe dans la suite logique de notre travail ; nous l'avons reprise de deux façons différentes :

- par action d'alliages liquides sur le graphite, suivie de centrifugation, à une température légèrement supérieure au point de fusion. Contrairement à celle du "tube à deux boules", cette technique permet d'éviter l'évolution des composés lors de la distillation de l'excès d'alliage, à une température relativement élevée

- par l'action de la vapeur émise par un alliage liquide dans un réacteur métallique fondé sur le principe du "tube à deux boules", dont la réalisation est due à A. METROT (31).

II - ACTION DIRECTE D'ALLIAGES LIQUIDES SUR LE GRAPHITE SUIVIE DE LA CENTRIFUGATION DES METAUX EN EXCES

Des alliages sodium - alcalin lourd (*potassium ou césium*) fondus sont mis en présence de paillettes de graphite de Ceylan. Ce dernier est plus facilement mouillé par l'alliage sodium - césium que par l'alliage sodium - potassium, ce qui rejoint les observations de HEROLD (3). Après réaction, l'excès d'alliage est éliminé par centrifugation à 7000t/mn à une température voisine de 80°C.

Les analyses donnent les résultats suivants :

Système graphite - sodium - césium

Alliage	Composé
$\text{Cs}_{0,0009}\text{Na}_{0,9991}$	$\text{Cs}_{0,68}\text{Na}_{0,32}\text{C}_{8,7}$
$\text{Cs}_{0,05}\text{Na}_{0,95}$	$\text{Cs}_{0,75}\text{Na}_{0,25}\text{C}_{7,75}$

Système graphite - sodium - potassium

Alliage	Composé
$\text{K}_{0,23}\text{Na}_{0,77}$	$\text{K}_{0,64}\text{Na}_{0,36}\text{C}_{6,6}^*$

$K_{0,52}Na_{0,48}$	$K_{0,82}Na_{0,18}C_{7,75}$
---------------------	-----------------------------

* Centrifugation à 5000 t/mm, ce qui explique l'excès de métal restant adsorbé sur le composé.

Dans ces conditions, hors d'équilibre, le sodium est "entraîné" dans la phase carbonée aussi bien par le césium que par le potassium. Il ne semble toutefois pas exister de rapports définis $\frac{Cs}{Na}$ ou $\frac{K}{Na}$.

III - ACTION DIRECTE D'ALLIAGES LIQUIDES SUR LE GRAPHITE SUIVIE D'UNE DISTILLATION DE L'ALLIAGE EN EXCES

Après réaction, l'alliage en excès est distillé dans un tube à deux boules ($T_G = 280^\circ C$, $T_M = 210^\circ C$, durée d'action : 8 jours). L'analyse des contenus des deux boules montre qu'il reste du sodium inséré avec le césium ($Cs_{0,92}Na_{0,08}C_{8,2}$) alors qu'il n'en reste plus avec le potassium.

Dans les conditions de stabilité des phases pures KC_8 et CsC_8 , les produits riches en sodium préparés par action directe d'alliages sur le graphite sont dans un état métastable et évoluent jusqu'à l'élimination complète du sodium inséré s'ils contiennent du potassium, presque complète s'ils contiennent du césium.

L'étude de composés moins riches en métal (de stades supérieurs à 1) a nécessité l'utilisation d'appareils métalliques car le "pyrex" est fortement attaqué par le sodium. Elle fait l'objet du paragraphe suivant.

IV - ACTION D'ALLIAGES SODIUM - POTASSIUM ET SODIUM - CESIUM SUR LE GRAPHITE PAR L'INTERMEDIAIRE DE LA VAPEUR

1°) Réactions dans un "tube à deux boules" en verre "Pyrex"

On opère dans un "tube à deux boules" dont l'extrémité froide

de, contenant un alliage sodium - alcalin lourd (*potassium ou césium*) est maintenue à 214°C et l'extrémité chaude contenant l'alliage liquide à 243°C. Après une durée d'action de 8 jours, le tube est refroidi rapidement et les contenus des deux boules sont analysés par absorption atomique.

Les dosages donnent les résultats suivants :

Système graphite - césium - sodium

Alliage	Composé
$\text{Cs}_{0,020}\text{Na}_{0,980}$	$\text{Cs}_{0,98}\text{Na}_{0,02}\text{C}_{8,1}$
$\text{Cs}_{0,018}\text{Na}_{0,982}$	$\text{Cs}_{0,98}\text{Na}_{0,02}\text{C}_{8,05}$

Un coefficient d'enrichissement moyen de 2800 est trouvé, dans ces conditions.

L'étude du système graphite - potassium - sodium, dans les mêmes conditions d'équilibre, n'a pas permis de mettre en évidence l'insertion de sodium allié au potassium.

D'autre part, l'action sur le graphite, par l'intermédiaire de la vapeur, d'un excès de sodium contenant une faible quantité de césium montre qu'il existe une possibilité de séparer ces deux métaux par insertion sélective :

	Cs(mg)	Na(mg)	graphite(mg)	formule
* Composé	105,0	11,5	1092,9	$\text{Cs}_{0,48}\text{Na}_{0,42}\text{C}_{75}$
Alliage	non dosable	1787,5		
* * Composé	41,5	2,5	1047,4	$\text{Cs}_{0,75}\text{Na}_{0,25}\text{C}_{208}$
Alliage	non dosable	1450,0		

* $T_G = 220^\circ\text{C}$

$T_M = 188^\circ\text{C}$

Temps de réaction : 3 jours

* * $T_G = 232^\circ\text{C}$

$T_M = 220^\circ\text{C}$

Temps de réaction : 5 jours.

Remarque

CLOUGH et WADE (35) signalent que le graphite, noyé dans le sodium peut servir de piège à ^{137}Cs produit dans les réacteurs rapides.

2°) Réactions dans l'appareil métallique

La description du réacteur métallique utilisé figure en annexe.

Des quantités croissantes de graphite de Ceylan en paillettes sont mises en équilibre pendant 5 jours avec un alliage sodium - césium à 0,7 % atomique de césium ou avec un alliage sodium - potassium à 5 % atomique de potassium.

Les composés formés sont analysés par absorption atomique et par radiocristallographie.

Les résultats suivants sont obtenus :

Système graphite - sodium - césium

Formule	Couleur	T_G	T_M	Observations aux R.X.
$\text{C}_8\text{Na}_{0,02}\text{Cs}_{0,98}$	jaune	350	330	$d_I = 5,92 \text{ \AA}$
$\text{C}_{15,9}\text{Na}_{0,12}\text{Cs}_{0,88}$	jaune + bleu	500	450	stades I et II
$\text{C}_{28}\text{Na}_{0,19}\text{Cs}_{0,81}$	bleu	350	330	stades II et III $d_I = 5,89 \text{ \AA}$
$\text{C}_{46,7}\text{Na}_{0,35}\text{Cs}_{0,55}$	reflets bleutés	350	330	stade IV $d_I = 5,26 \text{ \AA}$
$\text{C}_{52,2}\text{Na}_{0,37}\text{Cs}_{0,63}$	id	500	450	stades IV et V $d_I = 5,26 \text{ \AA}$
$\text{C}_{61}\text{Na}_{0,57}\text{Cs}_{0,43}$	aspect du graphite	500	450	

Système graphite - sodium - potassium ($T_G = 350^\circ\text{C}$, $T_M = 350^\circ\text{C}$)

Formule	Couleur	Observations aux R.X.
$\text{C}_8\text{Na}_0\text{K}$	jaune	stade I $d_I = 5,32 \text{ \AA}$
$\text{C}_{24,8}\text{Na}_{0,10}\text{K}_{0,90}$	bleu intense	stade II $d_I = 5,32 \text{ \AA}$
$\text{C}_{24,1}\text{Na}_{0,09}\text{K}_{0,91}$	bleu intense	id
$\text{C}_{36,1}\text{Na}_{0,13}\text{K}_{0,86}$	reflets bleus	stade III $d_I = 5,32 \text{ \AA}$
$\text{C}_{54,2}\text{Na}_{0,21}\text{K}_{0,78}$	aspect du graphite	-

L'analyse de l'excès d'alliage métallique montre que la concentration en césium ou en potassium est inférieure au $\frac{1}{10}$ ppm.

Il ressort de ces résultats portés sur la figure 14 que le graphite fixe presque totalement le métal alcalin lourd et que le rapport $\frac{\text{Na}}{\text{Cs}}$ est plus grand que le rapport $\frac{\text{Na}}{\text{K}}$ pour un même rapport $\frac{\text{C}}{\text{Na} + \text{M}}$. Le rapport $\frac{\text{Na}}{\text{C}}$ reste toutefois très faible, ce qui confirme la non-insertion du sodium pur dans le graphite.

V- ASPECT CRISTALLOGRAPHIQUE

Nous avons séparé, dans cette étude, les composés pour lesquels le rapport $\frac{\text{C}}{\text{M}}$ est égal à 8 et ceux plus pauvres en métal alcalin.

1°) Composés $\text{M}_x\text{Na}_{1-x}\text{C}_8$

Les diagrammes de ces composés présentent une grande analogie avec ceux des composés MC_8 : le nombre de raies est constant. Seules varient les intensités relatives et les valeurs des distances interplanaires.

Si l'on admet que les métaux alcalins sont insérés sous forme d'une solution solide, il est possible de calculer les intensi-

$$\frac{C}{Na+M}$$

● $T_G = 500^\circ\text{C}$ $T_M = 450^\circ\text{C}$

○ $T_G = 350^\circ\text{C}$ $T_M = 330^\circ\text{C}$

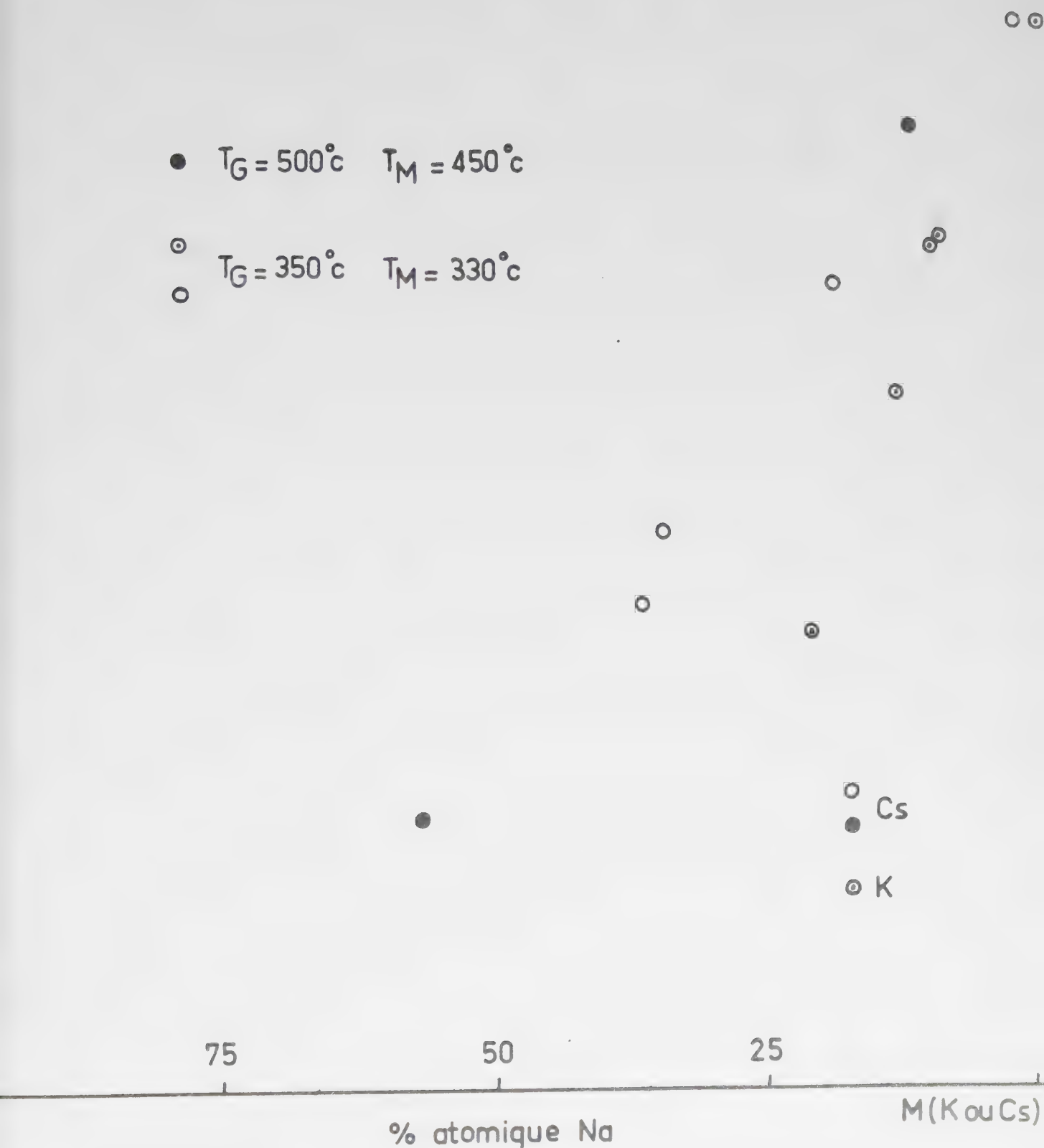


Figure 14

tés des raies 001 en fonction du taux de sodium inséré. On obtient les valeurs suivantes, corrigées pour le facteur de Lorentz - polarisation, en unités arbitraires.

Système $K_xNa_{1-x}C_8$

d \ % Na	0	18	25
001	9 256	10 252	10 648
002	14 131	13 491	13 240

Système $Cs_xNa_{1-x}C_8$

d \ % Na	0	2	25
001	1 506	1 091	15,5
002	48 174	50 447	37 209

Il ressort de ces résultats que les rapports d'intensité des raies 001 et 002 sont peu modifiés lorsque le taux de sodium augmente, dans le cas du composé $K_xNa_{1-x}C_8$. C'est effectivement ce que l'on peut observer sur les diagrammes obtenus à partir des composés KC_8 et $K_{0,82}Na_{0,18}C_{7,75}$ (Fig. 15).

Par contre, dans le cas du composé $Cs_xNa_{1-x}C_8$, l'intensité de la raie 002 passe par un maximum, pour les faibles teneurs en sodium, alors que celle de la raie 001 décroît. Ces résultats sont conformes aux observations des diagrammes des composés CsC_8 , $Cs_{0,98}Na_{0,02}C_{8,05}$ et $Cs_{0,75}Na_{0,25}C_{7,75}$ (Fig. 16)

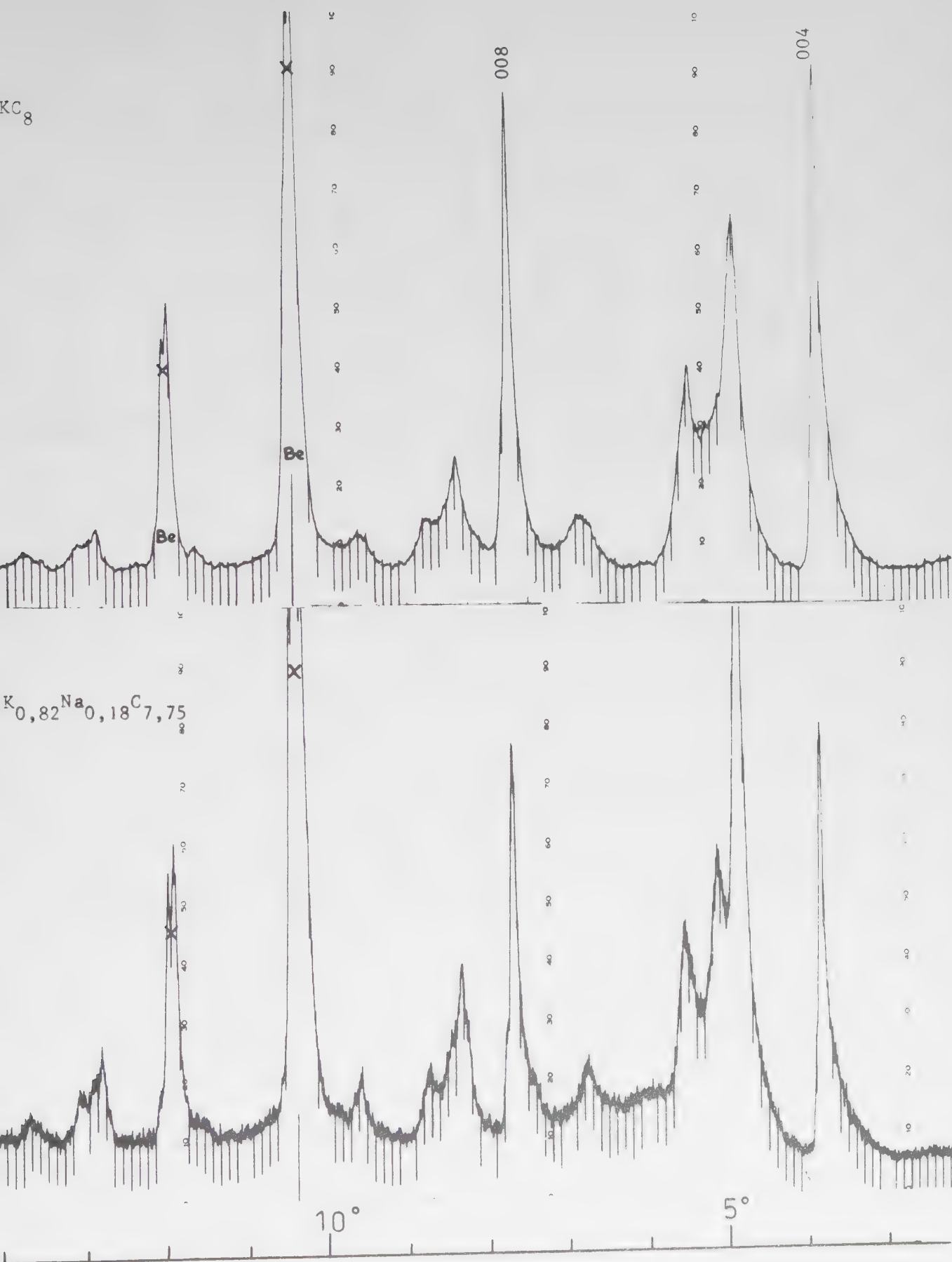


FIGURE 15

COMPARAISON DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES COMPOSES KC_8 ET $K_{0.82}Na_{0.18}C_{7.75}$

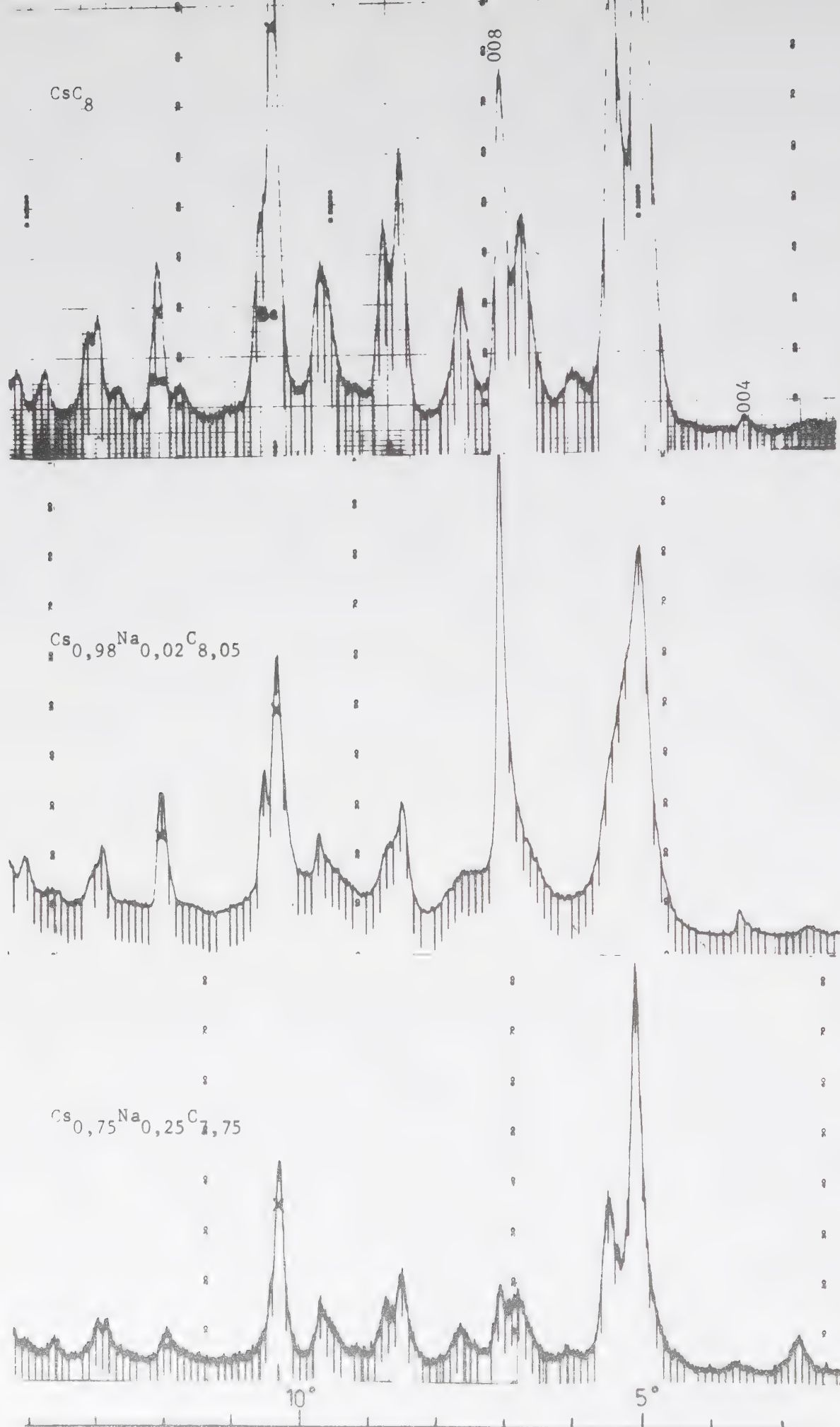


Figure 16 - Evolution des composés

Dans les deux systèmes, la distance interplanaire varie en fonction du taux de sodium inséré :

Composé	% Na	d (Å)
CsC ₈	0	5,92
Cs _{0,98} Na _{0,02} C ₈	2	5,92
Cs _{0,75} Na _{0,25} C _{7,75}	25	5,82
KC ₈	0	5,32
K _{0,82} Na _{0,18} C _{7,75}	18	5,30

2°) Composés ternaires $M \frac{Na}{x} \frac{C}{1-x} n$ ($n > 8$)

Ces composés ont été préparés dans l'appareil métallique dont la description se trouve en annexe. Les clichés de Debye et Scherrer montrent que ces produits, de stades supérieurs à 1 sont de structure dodécale (*cette structure lacunaire est confirmée par les expériences effectuées au laboratoire par LAGRANGE (36) sur la physisorption de l'hydrogène à basse température*).

Les distances interplanaires correspondant à ces composés diminuent lorsque le taux de sodium inséré augmente, ce qui montre ici encore la facilité de déformation des atomes insérés : pour un composé du 5ème stade graphite - sodium - césium, d_I est égale à 5,26 Å alors qu'elle est de 5,92 Å dans le composé CsC₈.

En conclusion :

Des composés ternaires graphite - potassium - sodium et graphite - césium - sodium contenant des proportions importantes de l'alcalin léger peuvent être obtenus par action sur le graphite

d'alliages liquides puis centrifugation du métal en excès. Il y a dans ce cas entraînement du sodium par l'alcalin lourd et formation de composés métastables : en effet, mis en contact prolongé avec la phase liquide, ils perdent le sodium de façon totale dans le cas des alliages potassium - sodium, presque totale dans le cas des alliages césium - sodium.

L'établissement d'équilibres entre les alliages liquides et le graphite par l'intermédiaire de la vapeur conduit à un composé KC_8 ne contenant pas de sodium et à un ternaire $Na_xCs_{1-x}C_8$ ($x \leq 0,02$), si du moins l'alcalin lourd est en quantité suffisante pour former un composé de type MC_8 .

Si tel n'est pas le cas, il y a extraction quasi-complète par le graphite de l'alcalin lourd contenu dans la phase métallique et insertion d'une certaine quantité de sodium. Le rapport Na/C reste cependant très faible (*ce qui confirme la non insertion du sodium pur dans le graphite*) et le rapport Na/Cs est plus élevé que le rapport Na/K en accord avec les observations précédentes.

Il apparaît donc une inversion dans l'évolution des systèmes ternaires, du fait que les composés graphite - césium - sodium sont plus stables que les composés graphite - potassium - sodium : ceci s'accorderait avec l'existence de liaisons métalliques entre atomes d'une même couche insérée, liaisons plus fortes entre le césium et le sodium qu'entre le potassium et le sodium.

CINQUIEME PARTIE

DISCUSSION SUR LA NATURE DES LIAISONS DANS LES COMPOSES D'INSERTION

Il semble que la nature des liaisons dans les composés d'insertion soit partiellement ionique : le graphite agit comme accepteur d'électrons vis à vis du métal alcalin (37 - 39). Il reste toutefois à préciser le degré d'ionisation des éléments insérés. C'est dans ce but que nous avons mesuré les coefficients de dilatation thermique et les susceptibilités magnétiques des composés MC_8 .

I - DILATATION THERMIQUE DES COMPOSES MC_8

Des clichés de Debye et Scherrer ont été effectués entre 24°C et -160°C sur des mélanges de MC_8 et d'argent (ce métal sert de référence pour l'évaluation de la température, en admettant que son coefficient de dilatation linéaire est égal à $19,68 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) selon la technique décrite en annexe.

Les résultats obtenus sont les suivants :

	$\alpha \cdot 10^6 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	entre
KC_8	$43 \pm 6^*$	24°C et -157°C
RbC_8	30 ± 5	26°C et -150°C
CsC_8	25 ± 4	24°C et -154°C

* MATUYAMA (39) a trouvé $\alpha_{KC_8} = (47 \pm 7) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

à comparer aux coefficients de dilatation :

K	$84 \cdot 10^{-6}$
Rb	$86,2 \cdot 10^{-6}$ $93,3 \cdot 10^{-6}$
Cs	$97,3 \cdot 10^{-6}$
graphite // $\vec{c}$	$28,4 \cdot 10^{-6}$

L'examen de ces coefficients de dilatation semble indiquer que la force des liaisons croît du composé KC_8 au composé CsC_8 . Si on suppose que cette liaison est ionique, il y a évolution croissante du caractère ionique de KC_8 à CsC_8 .

II - SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE DES COMPOSES MC_8

Les mesures ont été effectuées au laboratoire sur une balance de Faraday de grande sensibilité dont la réalisation est due à G. FURDIN (40).

Les résultats obtenus sont les suivants :

	$\chi \cdot 10^6$ u.e.m. C.G.S. pour 12 g de carbone
graphite *	$\sim 86,4 \pm 0,1$
KC_8	$10,6 \pm 0,1$
RbC_8	$7,4 \pm 0,1$
CsC_8	$3,7 \pm 0,1$

Ces susceptibilités (Figure 17) sont indépendantes de la température dans les conditions expérimentales (entre 78 et 298 K), ce qui tend à montrer que ce paramagnétisme dit de Pauli est dû aux électrons collectifs, non liés à un atome déterminé.

L'insertion fait donc disparaître le diamagnétisme du graphite ($\chi_{\text{graphite}} = -86,2 \cdot 10^{-6}$ u.e.m. C.G.S pour 12 g de carbone) au profit d'un paramagnétisme indépendant de la température. Les susceptibilités mesurées décroissent de KC_8 à CsC_8 , ce qui s'accorde bien avec une augmentation du caractère ionique de KC_8 à CsC_8 .

EN CONCLUSION

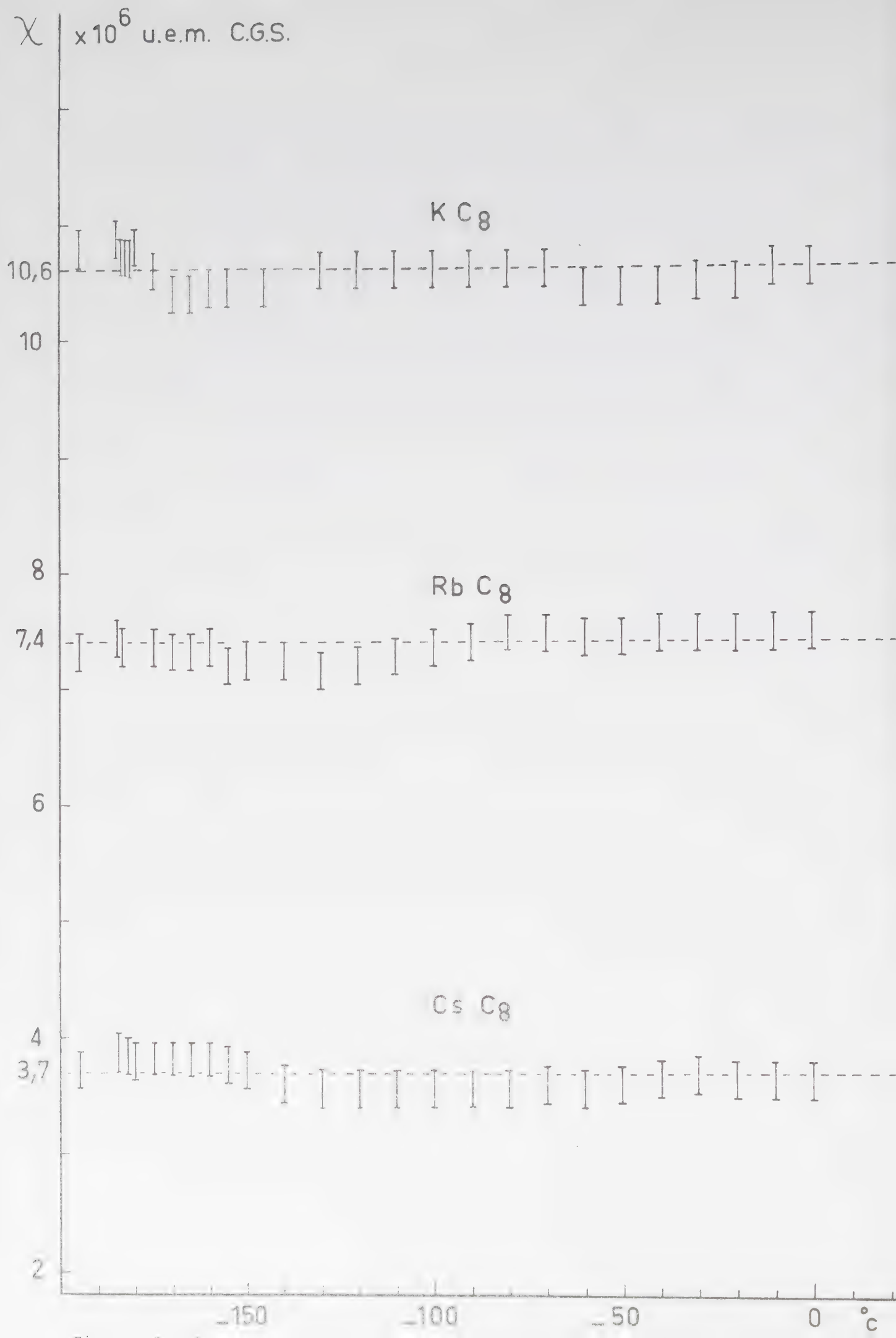
Nos résultats apportent une contribution aux problèmes qui se posent au sujet de la nature des liaisons dans les composés d'insertion graphite - métal alcalin : il semble qu'elle soit de type métallique avec une évolution vers le caractère ionique de KC_8 à CsC_8 .

La variation non linéaire des distances interplanaires des composés ternaires $\text{M}_x\text{M}'_{1-x}\text{C}_8$ en fonction du titre montre que les feuillets graphitiques ne sont pas séparés par des ions rigides.

Ces conclusions vont dans le même sens que celles données au cours de travaux antérieurs :

- l'hydrogène réagit avec KC_8 et avec RbC_8 sous pression, pour former des composés ternaires d'insertion MH_xC_8 (41, 42). Il est sans action sur CsC_8 . L'hydrogène sorbé est lié au métal alcalin lui-même engagé dans une liaison avec le carbone ; plus cette dernière est métallique, plus forte est la sorption de l'hydrogène sur le métal alcalin.

- les distances interplanaires expérimentales des composés MC_8 sont comprises entre celles calculées en utilisant le rayon ionique ou le rayon métallique de l'alcalin.



Notre étude des composés $M_x M'_{1-x} C_8$ montre que les métaux alcalins lourds sont insérés sous forme de solutions solides ; il ressort des résultats thermodynamiques que le remplacement d'un atome d'alcalin lourd par un autre dans une couche insérée modifie peu les liaisons à l'intérieur de la couche. Par contre, les liaisons entre sodium et césium insérés paraissent plus fortes que les liaisons sodium - potassium, sans doute en raison de la différence plus grande d'électronégativité, comme c'est aussi le cas dans les alliages binaires (*existence de composés définis Na_2Cs et Na_2K*).

CONCLUSION

La partie principale de notre travail porte sur les systèmes formés de graphite et de deux métaux alcalins (*le lithium excepté*).

Nous avons montré que les alliages de métaux alcalins lourds en excès réagissent sur le graphite pour donner des composés d'insertion ternaires de formule générale $M_x M'_{1-x} C_8$ ($0 < x < 1$). L'alliage métallique inséré a tout d'abord une composition voisine de celle de la vapeur ou du liquide qui est au contact du graphite. Cette composition évolue ensuite vers une valeur d'équilibre qui correspond à un fort enrichissement en élément lourd. Les coefficients de partage, indépendants de la composition, ont des valeurs particulièrement élevées dans les systèmes ternaires comportant du césium et permettent d'envisager la séparation ou la purification des alcalins lourds par insertion sélective.

Toutefois, les équilibres sont longs à atteindre en raison de la lenteur de la diffusion à l'intérieur des couches métalliques insérées.

L'étude thermodynamique indique que les métaux insérés forment des solutions solides sensiblement idéales (*comme dans les alliages libres*).

Ces conclusions sont confirmées par l'analyse radiocristal-

lographique qui montre l'absence de surstructures dans les ternaires $M_x M'_{1-x} C_8$ quelle que soit la valeur de x . Cependant, la distance interplanaire ne varie pas de façon linéaire en fonction du paramètre.

Le système formé par le graphite et deux isotopes d'un même alcalin peut aussi être considéré comme un système ternaire : nous avons montré que le composé $^{85}\text{Rb}_x ^{87}\text{Rb}_{1-x} \text{C}_8$ est légèrement enrichi en isotope 87 par rapport au métal libre en équilibre avec lui ; cette observation pourrait ouvrir la voie à des enrichissements isotopiques par insertion.

Les systèmes comportant le graphite, un alcalin lourd et le sodium se distinguent des précédents en ce que le métal léger ne s'insère pas à l'état pur dans le graphite.

Les ternaires $\text{Na}_x \text{K}_{1-x} \text{C}_8$ et $\text{Na}_x \text{Cs}_{1-x} \text{C}_8$ riches en sodium ($x \leq 0,18$ et $x \leq 0,32$ respectivement) obtenus par action des alliages liquides sur le graphite sont métastables et tendent à échanger leur sodium contre l'alcalin lourd : à l'équilibre, leur teneur en sodium est nulle dans le cas du potassium et très faible ($x \leq 0,02$) dans le cas du césium.

Lorsque la teneur en élément lourd M de l'alliage libre est insuffisante pour former un composé MC_8 , cet élément est piégé de façon quantitative par le graphite ; le rapport Na/M dans le composé croît en fonction du rapport $\text{C}/\text{Na} + M$.

Outre son intérêt pour la séparation ou le piégeage des alcalins, l'étude des systèmes graphite - sodium - alcalin lourd permet d'espérer la préparation de composés formés de graphite, d'un alcalin lourd et d'un autre élément.

Notre étude des ternaires a apporté des données inédites concernant les systèmes binaires graphite - alcalins lourds : non

existence du composé KC_4 ; données thermodynamiques sur les différences d'entropie et d'enthalpie de formation des phases MC_8 .

La variation non linéaire de la distance interplanaire avec la composition dans les systèmes $K_xCs_{1-x}C_8$ et $K_xRb_{1-x}C_8$ conduit à abandonner le modèle ionique pur proposé pour les phases MC_8 et selon lequel elles seraient formées d'ions alcalins rigides encadrés de feuillets d'épaisseur invariable.

La mesure des coefficients de dilatation de ces phases indique que l'attraction entre couches insérées et feuillets carbonés augmente du potassium au césium ce qui correspond sans doute à un caractère ionique de la liaison carbone - métal croissant.

Parallèlement la susceptibilité paramagnétique décroît de KC_8 à CsC_8 .

ANNEXE I

PREPARATION DES COMPOSES D'INSERTION

I - METHODE DE CENTRIFUGATION

Elle permet de séparer le métal alcalin en excès de son produit de réaction avec le graphite. L'appareil utilisé est décrit sur la figure (a1). Une ampoule de verre séparée en deux compartiments par une paroi de verre fritté, fixée à l'extrémité d'un tube en verre "Pyrex", contient une masse connue de graphite. Des ampoules de métal alcalin sont introduites, sous un courant d'azote ou d'argon, dans un tube souple P relié à l'appareil, et glissées en a. Le tube est scellé en S1 et le vide est fait dans l'appareil. Le graphite est dégazé à la flamme du chalumeau puis les métaux sont distillés en G où la réaction se produit accompagnée d'un important dégazage dû aux gaz occlus. Le vide étant rétabli, l'ampoule est scellée en S2 et en S3 puis est placée dans une centrifugeuse isotherme dont la vitesse de rotation peut atteindre 9000 t/mn. En fin d'opération, l'ampoule contient le composé d'insertion séparé du métal alcalin en excès par la paroi de verre fritté.

II - METHODE DU "TUBE A DEUX BOULES"

1°) Appareillage

L'appareil utilisé est représenté sur la figure (a2). Il présente quelques différences avec celui de la figure (a1) : l'"ampoule" est ici remplacée par un "tube à deux boules". La technique

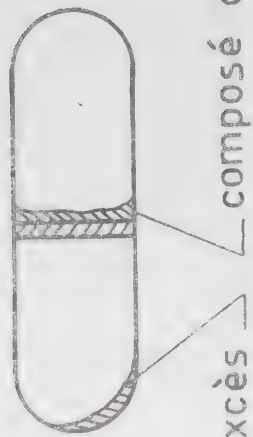
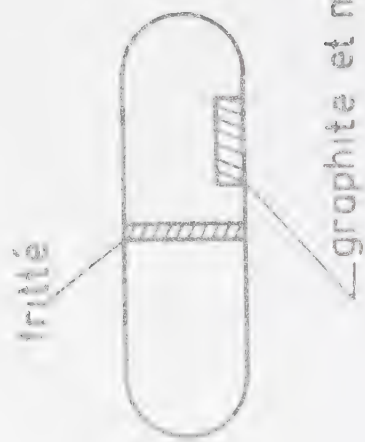
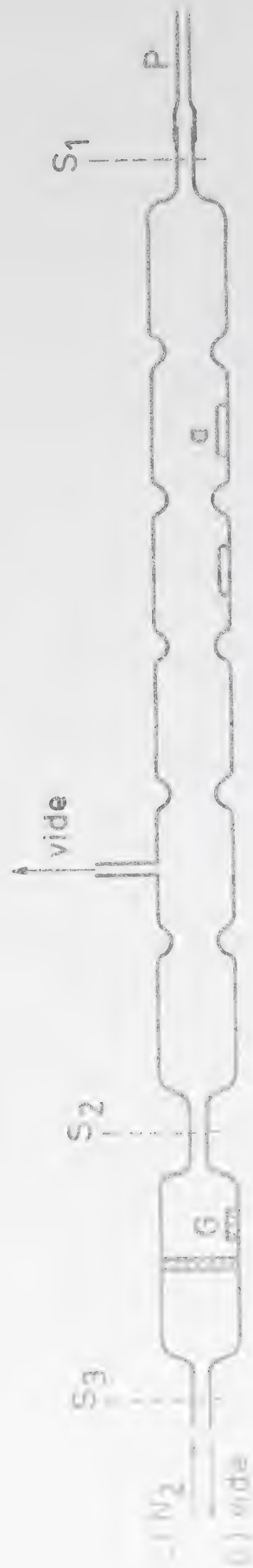
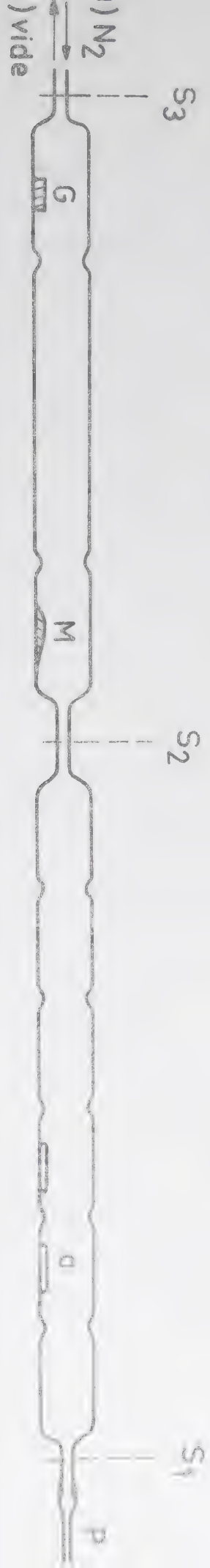


Figure a l



opératoire est identique à celle décrite dans le paragraphe précédent.

Après scellement en S2 puis S3, un tube à deux boules de 30 cm de long et de 1,6 cm de diamètre est alors obtenu.

2°) Formation du composé

a) Par distillation du métal en excès

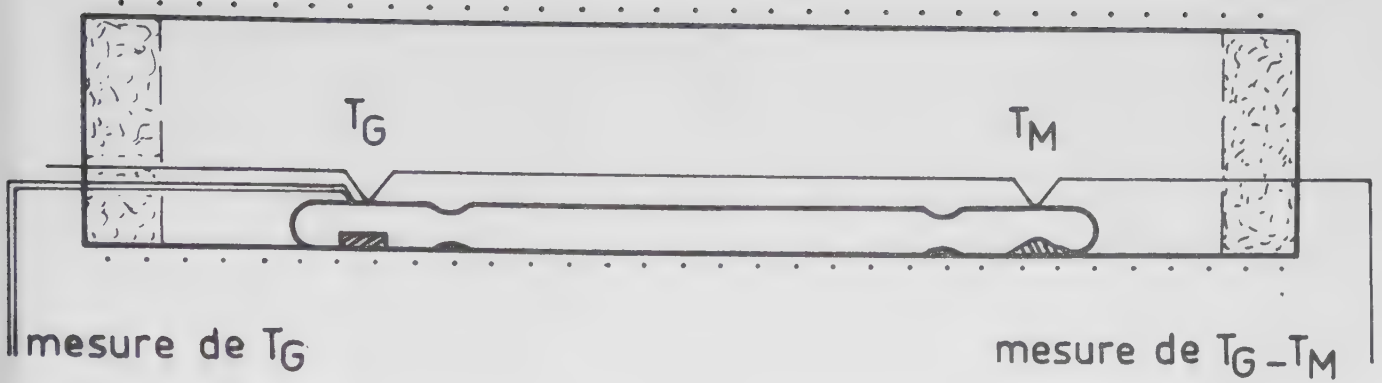
Le tube à deux boules est placé dans un four à résistance birégulé (Figure a3) de 60 cm de long et de 10 cm de diamètre. Il peut contenir sept tubes à deux boules qui sont placés de telle manière que la température de la boule contenant le composé se maintienne à T_G alors que l'autre boule est à une température T_M inférieure à T_G . Le métal alcalin en excès distille ainsi vers la boule froide.

b) Par rotation du tube à deux boules suivie d'une distillation du métal en excès

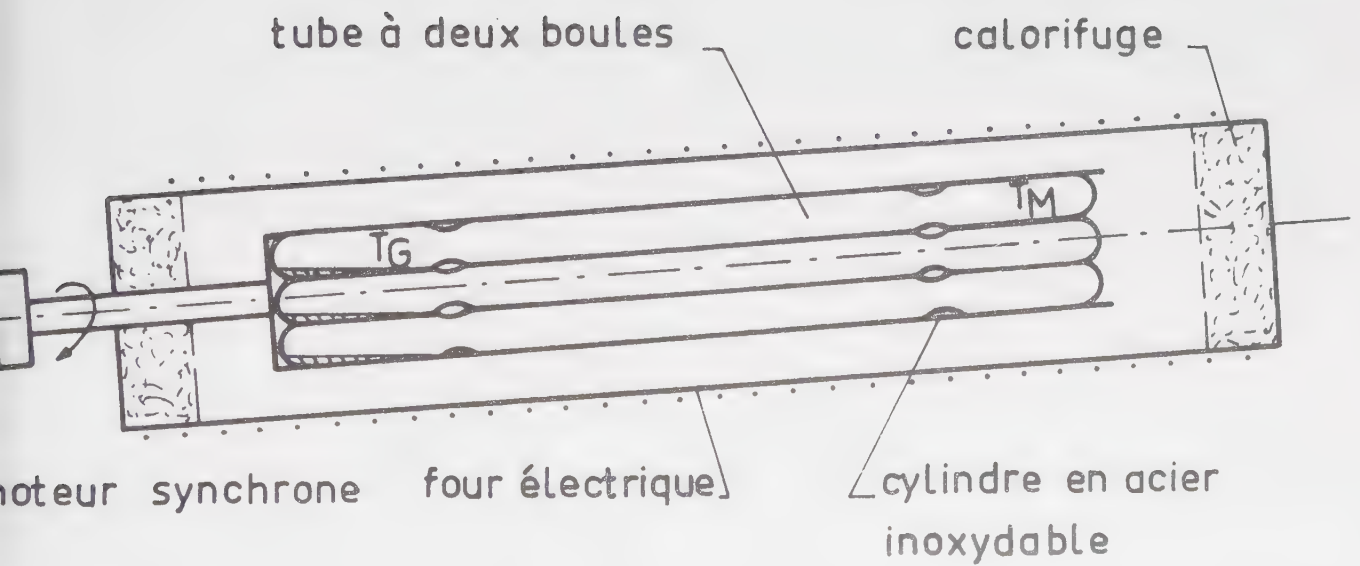
L'appareil utilisé est représenté sur la figure a 4. Un moteur synchrone entraîne un tube cylindrique en acier inoxydable pouvant contenir sept tubes à deux boules.

Lors de la rotation du cylindre, la température T_M est légèrement supérieure à la température T_G afin que tout le métal se condense sur le graphite. La réaction se fait alors en phase liquide puis le métal en excès est distillé comme au paragraphe précédent.

Les composés sont manipulés dans une boîte à gants SETARAM de 600 litres et dans laquelle on peut faire le vide. L'atmosphère d'argon, sous pression constante, est purifiée par circulation sur des tamis moléculaires et sur un four à copeaux de titane - zirconium réglé à 1000°C. Le gaz est régénéré environ cinq fois par heure.

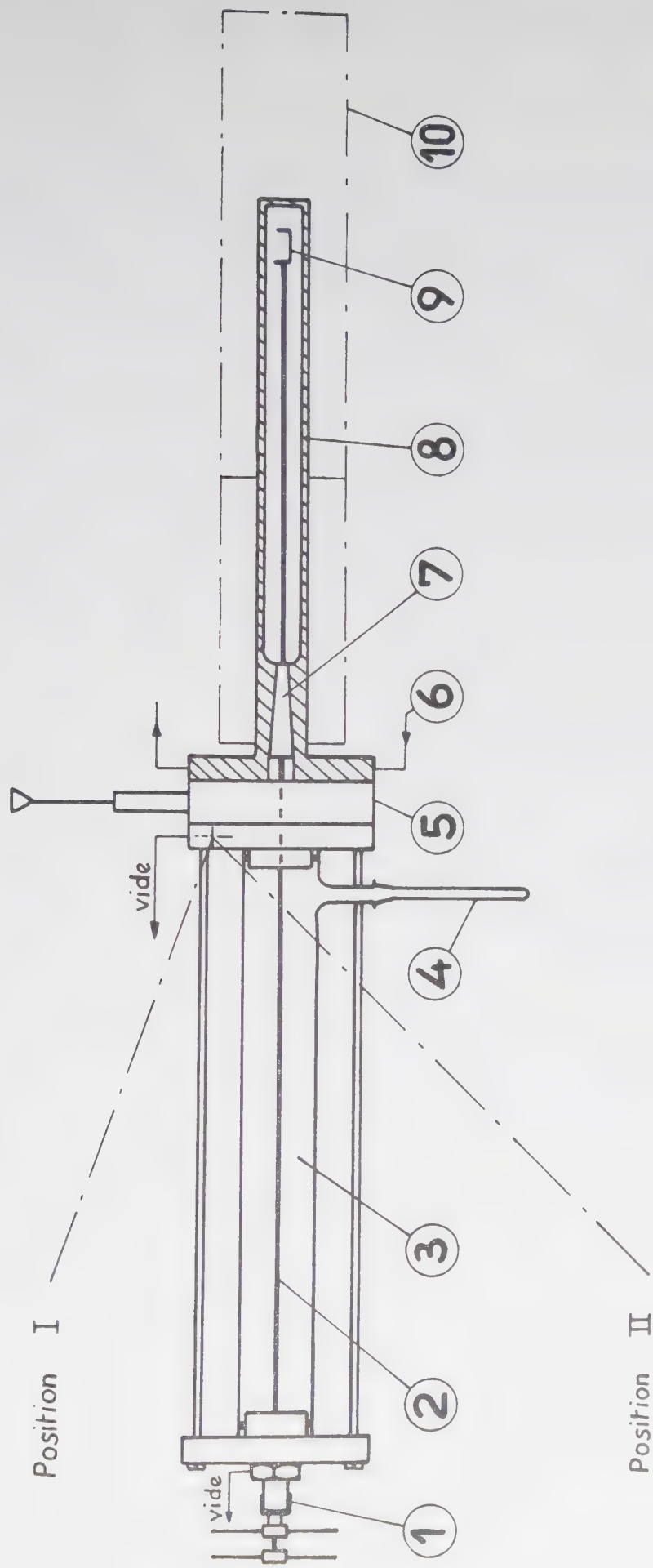


Distillation $T_G > T_M$



Rotation $T_G = T_M$

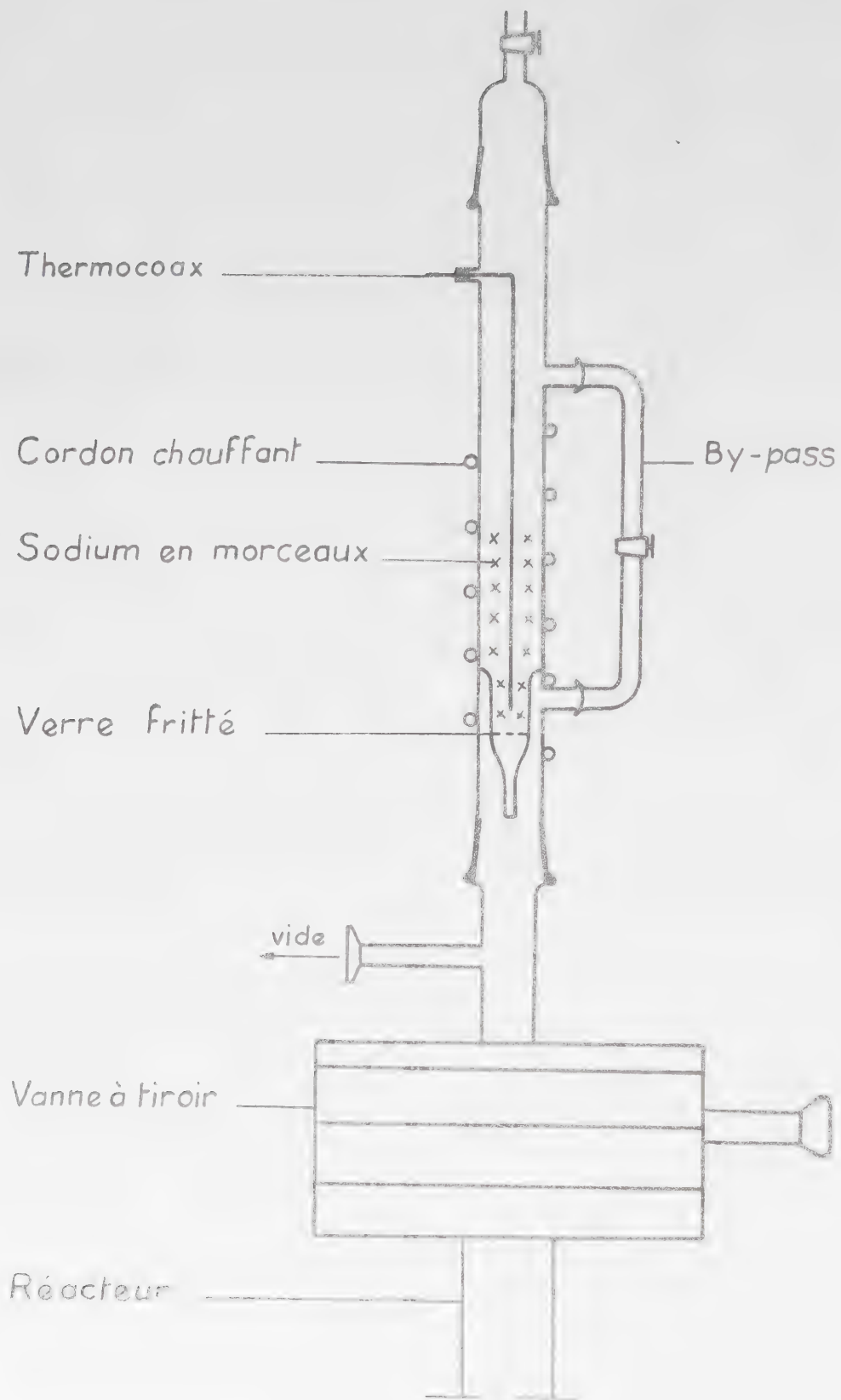
Figure a 5



- | | | | |
|---|----------------------|---|---------------------------|
| ① | Vis de blocage | ⑥ | Circulation d'eau |
| ② | Tube support nacelle | ⑦ | Cône en acier |
| ③ | Sas à vide en verre | ⑧ | Tube réacteur |
| ④ | Tube de récupération | ⑨ | Nacelle porte échantillon |
| ⑤ | Vanne à tiroir | ⑩ | Four à deux enroulements |

Dispositif de filtration

Figure a 6



cé en position II. Les températures T_G et T_M sont réglées et on maintient le régime pendant 5 jours. Le tube est ensuite rapidement refroidi, en enlevant le four.

- Extraction des produits

Le tube est placé en position horizontale et le joint de sodium est arraché. La nacelle est amenée au-dessus d'un tube de "pyrex" dans lequel on renverse l'échantillon. Un scellement permet alors d'isoler le produit que l'on peut ensuite manipuler en boîte à gants.

ANNEXE II

TECHNIQUES ANALYTIQUES

Le problème est de déterminer les proportions des deux alcalins dans le composé et dans l'alliage. Le tube à deux boules est scellé en son milieu. Chaque partie est alors isolée et ouverte avec précaution, car les composés sont pyrophoriques. L'alliage est oxydé lentement à l'air.

I - PREPARATION DES SOLUTIONS

Le composé oxydé est versé dans un bécher contenant de l'eau distillée et déminéralisée. Le mélange porté à ébullition est filtré sur un filtre sans cendre qui est consumé dans un creuset d'argent puis est placé dans un four à moufle à une température voisine de 600°C. Au bout de 24 heures environ, il reste un résidu blanc de carbonate alcalin qui est joint au filtrat précédemment obtenu.

La solution contient donc un mélange de carbonates et d'hydroxydes alcalins.

L'excès d'alliage binaire est aussi oxydé puis mis en solution dans de l'eau distillée et déminéralisée.

II - METHODE ACIDIMETRIQUE

La solution alcaline est neutralisée par de l'acide chlo-

hydrique en présence d'hélianthine. La solution de chlorures obtenue est évaporée et les chlorures secs sont pesés. La méthode acidimétrique donne une incertitude relative sur le nombre d'atomes grammes de l'ordre de 1 %. Elle ne permet en aucun cas de doser des éléments traces.

III - METHODE ARGENTIMETRIQUE

Les solutions alcalines sont neutralisées par de l'acide chlorhydrique. Les chlorures secs obtenus sont pesés puis mis en solution dans de l'eau distillée et déminéralisée, légèrement acidifiée par de l'acide nitrique. Du nitrate d'argent est ajouté à la solution précédente portée à ébullition et le chlorure d'argent qui se forme est mis à précipiter à l'obscurité, puis est filtré sur un creuset de verre fritté préalablement pesé. Après un séchage à 120°C, le creuset est pesé à nouveau. Le problème est alors de déterminer la composition de la solution de chlorures, alcalins.

Par pesées sont connus :

- le poids P_{MC1} des chlorures anhydres à 1 mg près ($MC1 + M'C1$)

- le poids de chlorure d'argent à 1 mg près donc le poids des métaux : $P_M = P_{MC1} - P_{C1}$

$$\text{avec } P_{C1} = P_{AgCl} \times \frac{35,45}{143,34} \quad ,$$

Si x et y sont respectivement le nombre de moles de M et M' de masses moléculaires μ et μ' :

$$x + y = \frac{P_{AgCl}}{143,34} \quad (1)$$

$$\mu x + \mu' y = P_M \quad (2)$$

La résolution de ce système donne :

$$x = \frac{P_{AgCl}}{143,34} - y$$

$$y = \frac{1}{\mu' - \mu} \left[P_M - \frac{\mu P_{AgCl}}{143,34} \right]$$

Calcul d'erreur :

P_{MCl} et P_{AgCl} sont connus au milligramme près.

$$\Delta P_{Cl} = P_{Cl} \frac{\Delta P_{AgCl}}{P_{AgCl}}$$

$$\Delta P_M = \Delta P_{MCl} + \Delta P_{Cl} = \Delta P_{MCl} + P_{Cl} + \frac{\Delta P_{AgCl}}{P_{AgCl}}$$

$$\text{soit } \Delta y = \frac{1}{\mu' - \mu} \left[\Delta P_M + \frac{\mu}{143,34} \Delta P_{AgCl} \right]$$

$$\Delta y = \frac{1}{\mu' - \mu} \left[10^{-3} + \frac{\mu}{143,34} \cdot 10^{-3} + 0,247 \cdot 10^{-3} \right]$$

Par analogie

$$x = \frac{1}{\mu' - \mu} \left[\frac{\mu'}{143,34} P_{AgCl} - P_M \right]$$

$$x = \frac{1}{\mu' - \mu} \left[\frac{\mu'}{143,34} \Delta P_{AgCl} + \Delta P_{MCl} + \Delta P_{AgCl} \cdot \frac{P_{Cl}}{P_{AgCl}} \right]$$

Pour donner un ordre de grandeur, dans le cas du système $RbCl + CsCl$, Δy est égal à $0,0388 \cdot 10^{-3}$ mole correspondant à 5,1 mg de césium et Δx est égal à $0,0458 \cdot 10^{-3}$ mole correspondant à 3,9 mg de rubidium.

IV - SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE DANS LA FLAMME

1°) Notions générales (43)

Lorsqu'une radiation spectrale de fréquence donnée traverse une enceinte d'atomes, il se produit un phénomène de résonance qui entraîne une diminution de l'intensité de la radiation incidente les atomes présentent donc un spectre d'absorption à leur fréquence de résonance.

Lors de l'introduction par pulvérisation dans une flamme de température fixe d'une solution d'un sel métallique donné, il se produit un équilibre entre les atomes restant à l'état fondamental, responsables des phénomènes d'absorption atomique, d'énergie $E_0 = 0$ et ceux parvenant à un état d'excitation j d'énergie E_j . Le nombre total d'atomes N dans la flamme se répartit en N_0 atomes à l'état fondamental et N_j d'état j . Dans une flamme de température peu élevée (température inférieure à 3000°C) N_j est très faible par rapport à N_0 (44). Lors des calculs, nous admettons que $N = N_0$ et que la concentration d'atomes dans l'enceinte responsables de l'absorption du rayonnement incident est égale à la concentration d'atomes pulvérisés dans l'enceinte.

Pour un atome, dans des conditions précises, on définit un coefficient d'absorption atomique K donné par la formule :

$$I = I_0 \exp (- K l C)$$

I_0 est l'intensité de la radiation monochromatique incidente

I est l'intensité à la sortie de l'enceinte

C est la concentration des atomes dans l'enceinte

l est l'épaisseur de l'enceinte.

L'absorption du rayonnement est donc proportionnelle au nombre d'atomes N_0 de l'élément dans la solution pulvérisée dans la flamme.

Nos dosages ont été effectués sur un spectrophotomètre d'absorption atomique (PERKIN ELMER, modèle 303) du Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques de NANCY. Très schématiquement, l'installation d'analyse (a7) comprend .

- une source d'émission primaire
- une source d'atomisation (flamme air - propane)
- un système dispersif
- un récepteur photoélectrique comprenant une cellule à photomultiplicateur d'électrons, un amplificateur, un appareil de mesure galvanométrique.

2°) Mesure des concentrations

Elle se fait par comparaison. Les solutions étalons de l'élément à doser sont préparées à des concentrations différentes et la courbe concentration en fonction de l'intensité est tracée. Les solutions doivent être suffisamment diluées pour éviter l'absorption totale du rayonnement.

Au cours de la pulvérisation des échantillons dans la flamme, l'intensité lue sur le galvanomètre est comparée aux intensités de la courbe étalon, et on en déduit la concentration en alcalin de la solution.

Les détections limites annoncées pour l'appareil 303 PERKIN ELMER sont 0,05 ppm pour Cs, 0,005 ppm pour K et 0,005 ppm pour Rb (*ces détections limites ne sont valables que pour une solution contenant l'alcalin seul en solution dans l'eau*). Dans le cas d'un mélange d'alcalins, l'appareil permet de doser des concentrations au moins égales à 0,1 ppm. Les dilutions doivent être évitées de façon à ne pas multiplier les risques d'erreur.

Lors de la pulvérisation dans la flamme d'une solution de chlorure de métal alcalin MCl, il se produit simultanément les réactions suivantes :



Or, seuls peuvent être dosés par absorption atomique des atomes à l'état fondamental M. Selon ALTHAUS (44), l'addition d'une quantité massive d'un autre métal alcalin M' dans la solution à analyser a pour effet, lors de la vaporisation dans la flamme, d'augmenter la concentration électronique du milieu :



et de déplacer l'équilibre de la réaction (2) dans le sens II.

Ainsi, les solutions de chlorures de rubidium et de césium à analyser ont été diluées dans une matrice de carbonate de potassium à 0,5 % de même que les solutions de chlorures de potassium et de rubidium sont diluées dans une matrice de carbonate de lithium à 0,5 %.

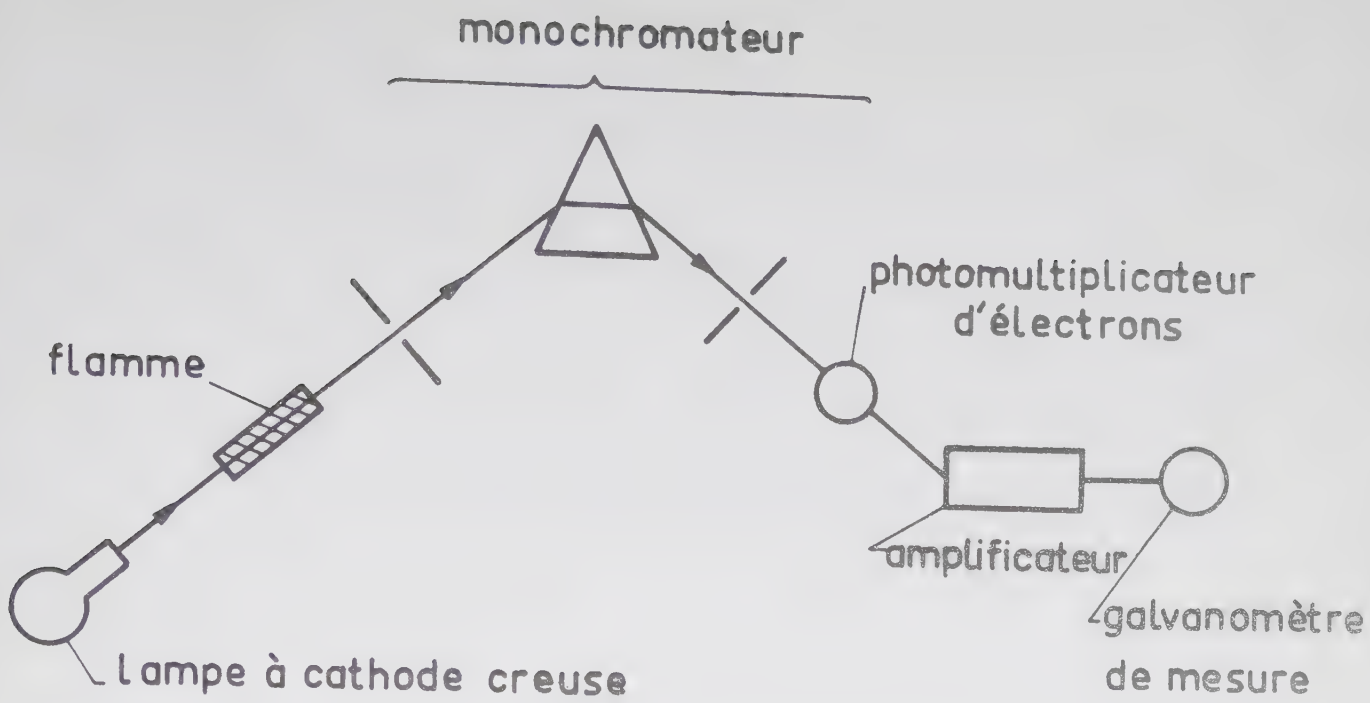
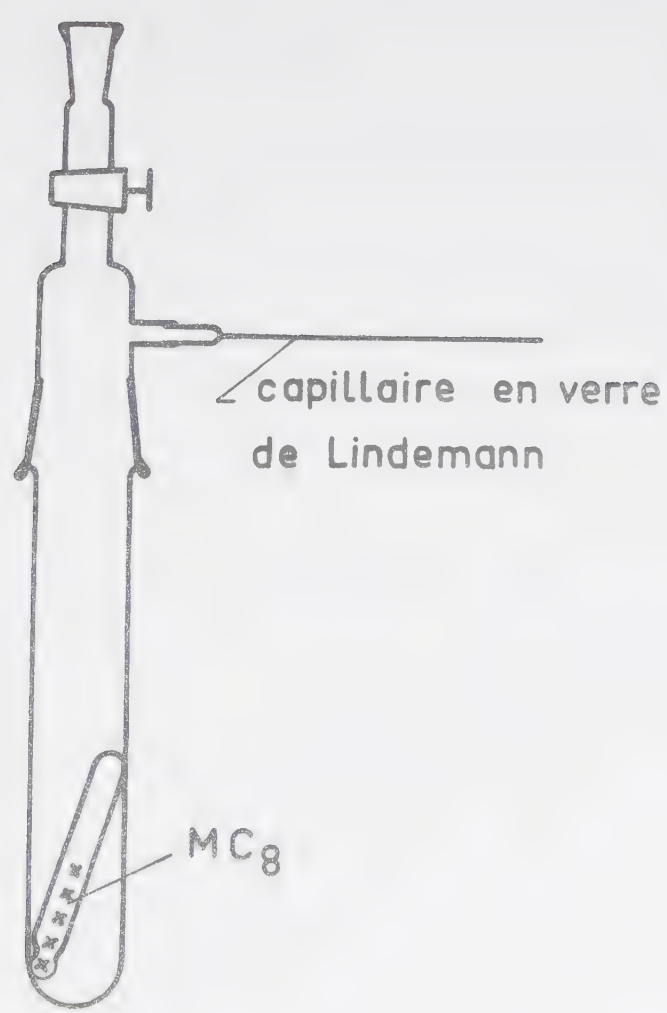


Figure a 7 1



ANNEXE III

TECHNIQUES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES

Les produits étudiés se présentent sous forme de poudres. Les rayonnements K_{α} (Cu) ou K_{α} (Mo) ont été utilisés selon la nature des composés à analyser.

I - ESSAIS A LA TEMPERATURE AMBIANTE

1°) Clichés de Debye et Scherrer

Les échantillons sont contenus dans une ampoule terminée par une extrémité amincie par soufflage et qui peut être aisément cassée par choc. Cette ampoule placée dans un sas (Fig. A7 - 2) est brisée sous vide, ce qui permet l'introduction du composé dans un tube capillaire en verre de Lindemann qui est finalement scellé. Ce montage évite toute altération du composé.

Les clichés obtenus sont reproduits sous forme de diagrammes densitométriques (*densitomètre Kipp Zonen, modèle DD2 à amplification logarithmique*).

2°) Montage goniométrique

Une cellule étanche, d'utilisation classique au laboratoire, permet l'étude des composés à l'abri de l'air. Le remplissage a lieu dans une boîte à gants.

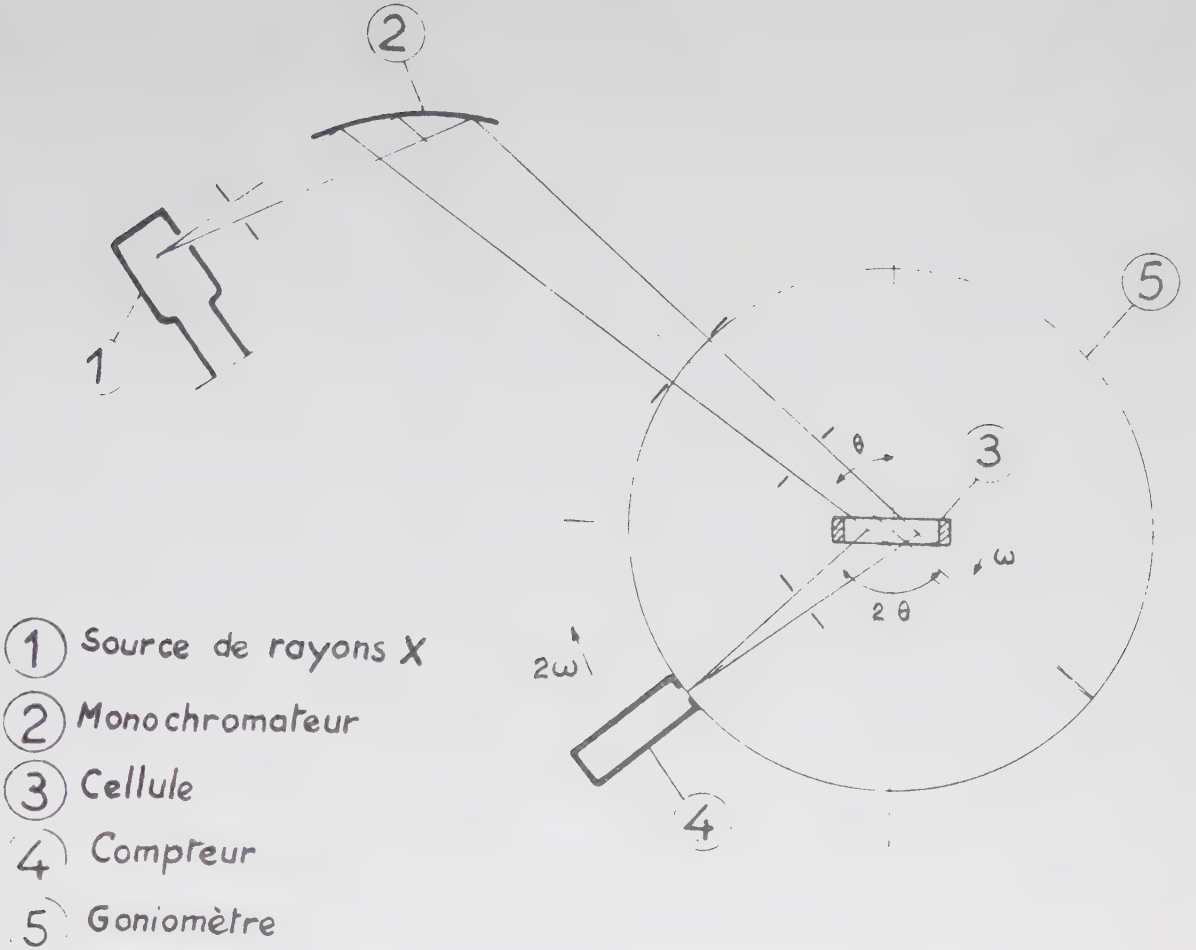
Le montage en transmission (Fig.a8 A) a été employé. Une platine goniométrique supporte la cellule (Fig.a8 B) qui est formée de deux parties que l'on serre l'une sur l'autre en écrasant un joint torique 2. L'épaisseur du produit contenu entre les plaques de beryllium se règle au moyen d'un jeu de cales d'épaisseur.

II - ESSAIS A BASSE TEMPERATURE

La figure (a 9) représente la chambre utilisée qui permet de refroidir l'échantillon jusqu'à la température de l'azote liquide. De l'azote sec et refroidi est soufflé à travers un manchon Dewar isolant sur l'échantillon contenu dans un capillaire en verre de Lindemann situé sur le trajet du faisceau de rayons X. Un porte film cylindrique peut coulisser le long du corps de la chambre de façon à obtenir plusieurs clichés superposés sur le même film. Les risques d'erreurs dus à la dilatation du film sont ainsi diminués. Le problème de la mesure des températures est délicat. Une thermistance de platine située le plus près possible de l'échantillon donne une idée approchée de la valeur de la température. L'appareil a été étalonné : la température est fonction du débit d'azote.

Toutefois, afin d'obtenir la meilleure précision possible sur la température, de la poudre d'argent jouant le rôle d'étalon interne a été mélangée à la substance étudiée. Connaissant le coefficient de dilatation de l'argent, il est aisé d'obtenir la température à laquelle a été effectué le diagramme.

A



B

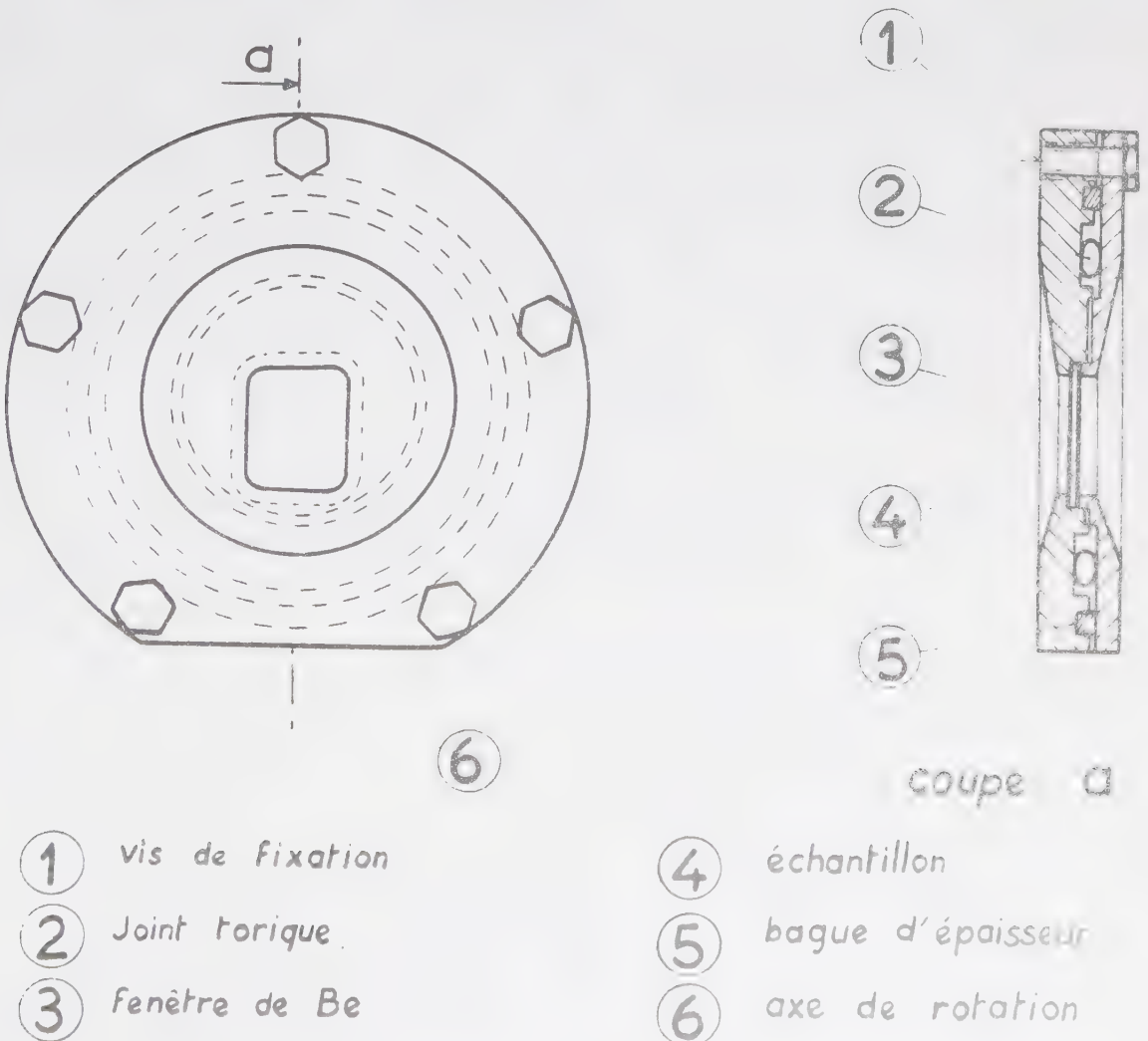


Figure a 8

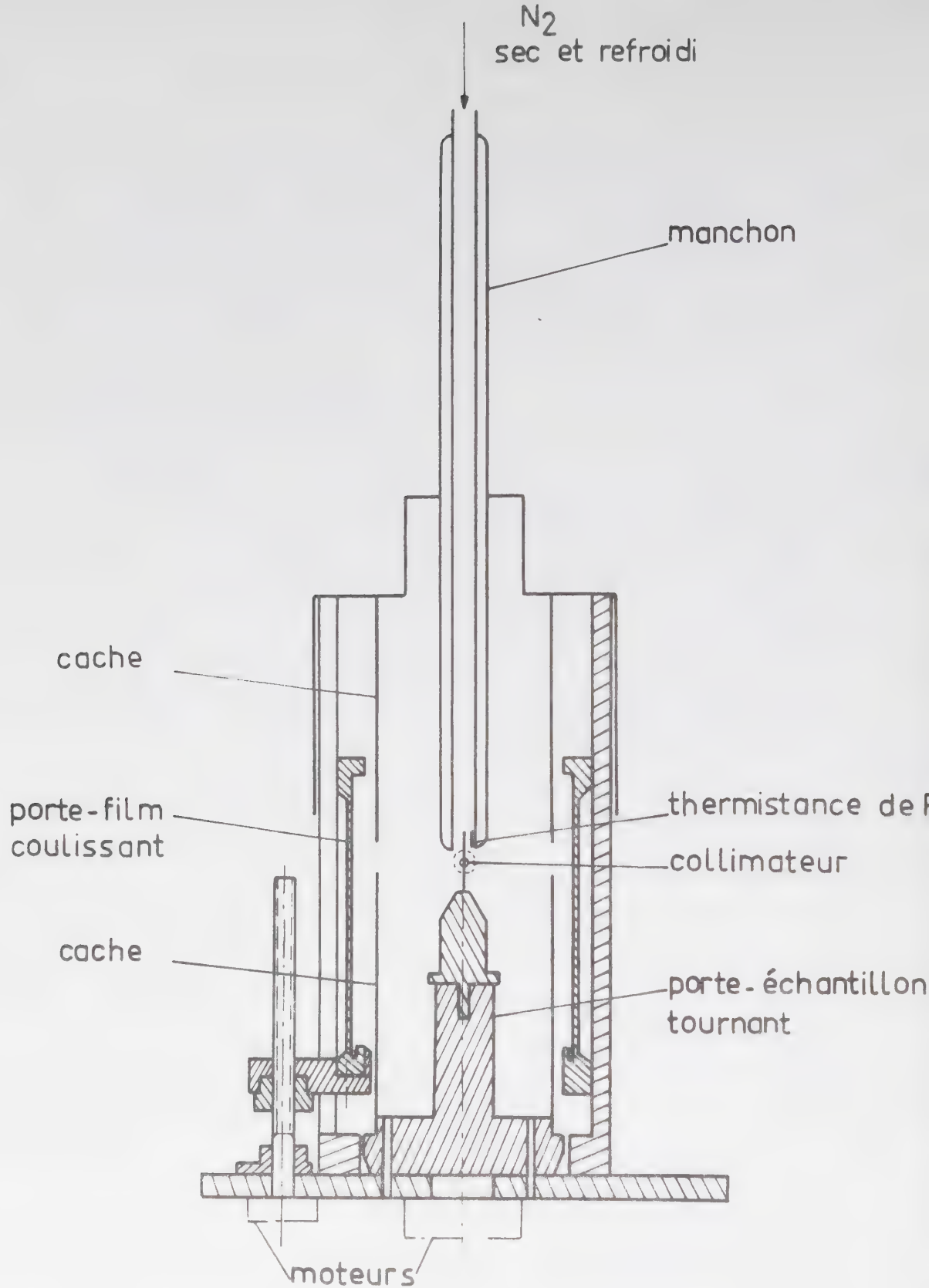


Figure a 9 : Chambre permettant la réalisation de clichés de Debye et Scherrer à basse température

ANNEXE IV

RELATIONS ENTRE LES COMPOSITIONS DES ALLIAGES LIBRES ET INSERES ET LES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DES PHASES MC_8

Considérons un tube à deux boules dont une extrémité contient un alliage de deux métaux alcalins M et M' maintenu à une température T_M et l'autre extrémité un composé ternaire $M_x M'_{1-x} C_8$ maintenu à une température T_G supérieure à T_M . La pression P qui règne à l'intérieur du tube est égale à la somme des pressions partielles P_M et $P_{M'}$ des métaux M et M' à la température T_M .

Si le composé $M_x M'_{1-x} C_8$ est considéré comme une solution idéale de MC_8 et de $M'C_8$, l'enthalpie libre du système s'écrit :

$$G_{M_x M'_{1-x} C_8} = x \left[G^{\circ}_{MC_8}(T_G) + RT_G \text{Log } x \right] + (1 - x) \left[G^{\circ}_{M'C_8}(T_G) + RT_G \text{Log } (1 - x) \right]$$

$G^{\circ}_{MC_8}$ représente l'enthalpie libre standard de MC_8 . x étant la seule variable du système, il vient :

$$(1) \quad dG_{M_x M'_{1-x} C_8} = \left[G^{\circ}_{MC_8}(T_G) - G^{\circ}_{M'C_8}(T_G) + RT_G \text{Log } \frac{x}{1-x} \right] dx$$

D'autre part, l'enthalpie libre de l'ensemble n_M moles de M et $n_{M'}$ moles de M' est

$$dG_{M_x M'_{1-x} C_8} = \mu_M(T_G) dn_M + \mu_{M'}(T_G) dn_{M'}$$

Pour un nombre d'atomes de carbone constant, $dn_M = -dn_{M'} = dx$, la relation précédente s'écrit :

$$(2) dG_{M_{\frac{x}{1-x}}C_8} = (\mu_M - \mu_{M'}) dx$$

Or $\mu_M = \mu_M^\circ + RT_G \text{Log } P_M(T_G)$ si P_M est la tension de vapeur du métal M à la température T_G .

En comparant les équations (1) et (2), il vient :

$$\begin{aligned} dG_{M_{\frac{x}{1-x}}C_8} &= G_{MC_8}^\circ(T_G) - G_{M'C_8}^\circ(T_G) + RT_G \text{Log } \frac{x}{1-x} \\ &= RT_G \text{Log } \frac{P_M(T_G)}{P_{M'}(T_G)} + \mu_M^\circ(T_G) - \mu_{M'}^\circ(T_G) \\ &= \mu_M^\circ(T_G) - \mu_{M'}^\circ(T_G) + RT_G \text{Log } \frac{P_M(T_M)}{P_{M'}(T_M)} \end{aligned}$$

Si la solution de l'alliage est idéale et en appelant X la fraction molaire de M et P_M° la pression de vapeur du métal M pur :

$$P_M(T_M) = X P_M^\circ(T_M)$$

on obtient :

$$dG_{M_{\frac{x}{1-x}}C_8} = RT_G \text{Log } \frac{X P_M^\circ(T_M)}{(1-X) P_{M'}^\circ(T_M)} + \mu_M^\circ(T_G) - \mu_{M'}^\circ(T_G)$$

En posant $\frac{x}{1-x} = K \frac{X}{1-X}$ on calcule K par :

$$RT_G \text{Log } K + G_{MC_8}^\circ(T_G) - G_{M'C_8}^\circ(T_G) = RT_G \text{Log } \frac{P_M^\circ(T_M)}{P_{M'}^\circ(T_M)} + \mu_M^\circ(T_G) - \mu_{M'}^\circ(T_G)$$

soit encore :

$$\text{Log } K = \text{Log } \frac{P_M^\circ(T_M)}{P_{M'}^\circ(T_M)} + \frac{1}{RT_G} \left[\Delta G_{MC_8}^\circ(T_G) - \Delta G_{M'C_8}^\circ(T_G) \right] - \frac{\text{Log } P_M^\circ(T_G)}{\text{Log } P_{M'}^\circ(T_G)}$$

$\Delta G_f^\circ_{MC_8}$ représente l'enthalpie libre de formation standard du composé MC_8 à partir du carbone et du métal alcalin liquide.

$$\text{Log } K = \text{Log} \frac{P_M^\circ(T_M) \cdot P_{M'}^\circ(T_G)}{P_M^\circ(T_G) \cdot P_{M'}^\circ(T_M)} + \frac{1}{RT_G} \left[\Delta G_f^\circ_{MC_8} - \Delta G_f^\circ_{M'C_8} \right]$$

En faisant intervenir les enthalpies de vaporisation ΔH_M^{vap} et $\Delta H_{M'}^{\text{vap}}$ des métaux M et M' :

$$\text{Log } K = \frac{\Delta H_{M'}^{\text{vap}} - \Delta H_M^{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_M} - \frac{1}{T_G} \right) + \frac{1}{RT_G} \left[\Delta G_f^\circ_{MC_8} - \Delta G_f^\circ_{M'C_8} \right]$$

$$\Delta G^\circ_f = \Delta H^\circ_f - T_G \Delta S^\circ_f$$

d'où

$$\begin{aligned} \text{Log } K(T_G, T_M) &= \frac{\Delta H_f^\circ_{M'C_8} - \Delta H_f^\circ_{MC_8}}{RT_G} - \frac{\Delta S_f^\circ_{M'C_8} - \Delta S_f^\circ_{MC_8}}{R} \\ &+ \left[\frac{\Delta H_{M'}^{\text{vap}} - \Delta H_M^{\text{vap}}}{R} \right] \left(\frac{1}{T_M} - \frac{1}{T_G} \right) \end{aligned}$$

Si les conditions expérimentales sont choisies de telle sorte que T_G soit peu différente de T_M , le terme $\frac{1}{T_M} - \frac{1}{T_G}$ est très peu différent de 0 et il est possible d'écrire, avec une bonne approximation :

$$\text{Log } K(T_G \approx T_M) \approx \frac{1}{RT_G} \left[\Delta G_f^\circ_{MC_8} - \Delta G_f^\circ_{M'C_8} \right]$$

d'où on tire :

$$\frac{\partial R \text{ Log } K}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} = \Delta H_f^\circ_{MC_8} - \Delta H_f^\circ_{M'C_8}$$

$$\frac{\partial (RT \text{ Log } K)}{\partial T} = \Delta S_f^\circ_{M'C_8} - \Delta S_f^\circ_{MC_8}$$

La mesure du coefficient d'enrichissement à différentes températures doit donc permettre de calculer les différences entre les grandeurs de formation (*enthalpies libres, enthalpies et entropies*), des phases pures MC_8 ($M = K, Rb, Cs$).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - A. HEROLD *C.R. Acad. Sci.* 232, 1951, p. 838
- 2 - A. HEROLD *C.R. Acad. Sci.* 232, 1951, P. 1484
- 3 - A. HEROLD *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1955, p. 999
- 4 - B. CARTON et A. HEROLD *C.R. Acad. Sc. Paris*, 267, 1968, p. 959
- 5 - B. CARTON et A. HEROLD *Bull. Soc. Chim.*, 1972, n° 4, p. 1337
- 6 - ARONSON et SALZANO *J. Chem. Phys.*, 45, n° 12, p. 4551, 1966
- 7 - ARONSON et SALZANO *J. Chem. Phys.*, 43, n° 1, p. 149, 1965
- 8 - K. FREDENHAGEN et G. CADENBACH *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1926, p. 158 - 249
- 9 - L. QUARTERMAN et W. PRIMAK *J. amer. chem. Soc.*, 1952, 74, p. 806
- 10 - D. BILLAUD, B. CARTON, A. ME-TROT et A. HEROLD *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1973, p. 2259
- 11 - D. BILLAUD *Rapport D.E.A.*, Nancy 1969
- 12 - A. WINANDY *Rapport D.E.A.*, Nancy 1967
- 13 - D. BILLAUD et A. HEROLD *C.R. Acad. Sc.*, 269, 1969, p. 490
- 14 - D. BILLAUD et A. HEROLD *Bull. Soc. Chim.*, 1972, n° 1, p. 103
- 15 - C. OBERLIN *Thèse Docteur-Ingénieur - Mulhouse-Strasbourg*, 1971
- 16 - PASCAL *Nouveau traité de Chimie Minérale - Tome III*, p. 35 à 38
- 17 - J.F.K. HUBER et A.M. VAN URK-SCHOEN *Analytica Chimica Acta*, 1972, 58 p. 395

- 18 - D. SAEHR *Bull. Soc. Chim.* 1964, p. 1287
- 19 - J. MARTINET *Rapport D.E.S. Nancy* 1963
- 20 - B. CARTON *Thèse Nancy* 1971
- 21 - KRÖGER et RULAND *Brennstoff. Chemie*, 1955, 36, p. 97
- 22 - C.F. BONILLA, D.L. SAWHNEY
et M.M. MAKANSI *Trans. of the ASM*, 1962, 55, p. 877-890
- 23 - D.E. NIXON et G.S. PARRY *J. Phys. C*, 1969, Ser. 2, 2, p. 1732-1741
- 24 - A. SCHLEEDE et M. WELLMAN *Z. Phys. Chem.*, 1932, B, 18, n° 1
- 25 - W. RUDORFF et E. SCHULTZE *Z. anorg. allgem. chem.*, 1954, p. 154-171
- 26 - G.M. WOLTEN *NAA. SR*, 1960, p. 4545
- 27 - E. RINCK *C.R. Acad. Sci.* 197, 1933, 1404
C.R. Acad. Sci. 203, 1936, 255
- 28 - C. GORIA *Gazz. Chim. ital.* 65, 1935, 1226
Gazz. Chim. ital. 65, 1935, 865
- 29 - N. DAUMAS et A. HEROLD *Bull. Soc. Chim.* n° 5, 1971, p. 1598
- 30 - D. BILLAUD, A. HEROLD et
F. LEUTWEIN *C.R. Acad. Sci. A paraître*
- 31 - A. METROT *Thèse Nancy* 1969
- 32 - A. METROT et A. HEROLD *J. Chim. Phys.* n° spécial, 1969
71 - 79
- 33 - R.C. ASHER *J. Inorg. Nucl. Chem.* 10 (1959)
238 - 49
- 34 - M.C. ROBERT-PICARD, M. OBER-
LIN et J. MERING *C.R. C* 266 (1968) 1043 - 1045
- 35 - W.S. CLOUGH et S.W. WADE *Journal of Nuclear Energy*, Vol. 25,
p. 445 - 456
- 36 - P. LAGRANGE *Thèse Doctorat de Spécialité, Nan-
cy*, 1973
- 37 - G. HENNIG *Proc. 1st and 2nd Carbon Conf.* (1955)
103 - 112 - Pergamon Press - N.Y.
- 38 - M.L. DZURUS, G.R. HENNIG
et G.L. MONTET *Proc. 4th Conf. on Carbon* - Perga-
mon Press - N.Y. (1960) 165 - 168
- 39 - E. MATUYAMA *Nature*, 1962, 193, p. 61
- 40 - G. FURDIN et C. ZELLER *C.R. Acad. Sc. Paris*, t. 275, 1972

41 - D. SAEHR

Thèse Ingénieur - Docteur, Stras-
bourg, 1960

42 - M. COLIN

Thèse Nancy 1970

43 - M. PINTA

Recherche et dosage des éléments
traces, DUNOD, p. 358

44 - E. ALTHAUS

Neues Jahrbuch für Mineralogie,
1966, n° 9, 259

NOM DE L'ETUDIANT : BILLAUD Denis

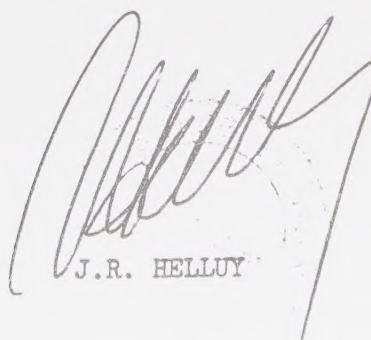
NATURE DE LA THESE : DOCTORAT ES SCIENCES PHYSIQUES

VU, APPROUVE

& PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, 1e

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I



J.R. HELLUY

